VALTION MAATALOUSKOETOIMINNAN JULKAISUJA N:o 42

On the determination of potassium, lime, phosphoric acid and silicic acid in organic substances.

ÜBER DIE BESTIMMUNG VON KALI, KALK, PHOSPHORSÄURE UND KIESELSÄURE IN ORGANISCHEN SUBSTANZEN

VON

PAULI TUORILA UND ARMO TERÄSVUORI

X

SELOSTUS:

KALIN, KALKIN, FOSFORIHAPON JA PIIHAPON MÄÄRÄÄMISESTÄ ORGAANISISSA AINEISSA

HELSINKI 1932
VALTIONEUVOSTON KIRJAPAINO

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Die analytischen Arbeiten der agrikulturchemischen Versuchsanstalten beziehen sich meistens auf Stickstoff-, Kali-, Phosphorsäure- und Kalkbestimmungen in verschiedenen landwirtschaftlich wichtigen Stoffen, wie aus Düngemittel, Stalldünger, Boden, Futtermittel und Ernteprodukte. Die bei diesen Bestimmungen zur Anwendung kommenden Methoden sollten zwei Anforderungen genügen, erstens, dass die Resultate zuverlässig sind, und zweitens, dass die Ausführung der Analyse möglichst wenig Zeit in Anspruch nimmt. Die Vorbehandlung der zu untersuchenden Proben, besonders die Veraschung organischer Substanzen ist gewöhnlich mit bedeutenden Fehlerquellen verbunden. Die allgemein angewendete Methode, wobei die Proben zuerst in gewöhnlicher Weise verascht und danach in der Asche Kali und Phosphorsäure bestimmt werden, genügt die beiden erwähnten Anforderungen nicht.

Erstens nimmt die Ausführung der Analyse auf diese Weise ziemlich viel Zeit in Anspruch. Für die Kali- und Phosphorsäurebestimmung sollen unbedingt zwei verschiedene Veraschungen aus derselben Probe ausgeführt werden, um auch mehr zuverlässige Resultate zu erzielen. Für die Phosphorsäurebestimmung soll die zu untersuchende Substanz zuerst mit irgendeiner basischer Lösung durchgefeuchtet, nachher auf dem Wasserbade getrocknet und erst dann verascht werden. Ohne Zusatz von basischen Stoffen würde ein Teil des Phosphors der Probe sich verflüchtigen (vergl. S. 11). Für die Kalibestimmung verwendet man ohne basische Zusätze hergestellte Asche. Die Veraschung soll sehr vorsichtig mit kleiner Flamme vorgenommen werden und von der Rohasche müssen die löslichen Kaliverbindungen zur Vermeidung deren Verflüchtigung während der Veraschung der schwer verbrennenden Rückstände mit Wasser oder mit Säuren ausgelaugt werden.

Bevor der Bestimmung von Kali, Phosphorsäure u. s. w. aus der mit irgend einer Säure hergestellten Lösung der Asche müssen noch störende Substanzen, z. B. Kieselsäure entfernt werden. Die Entfernung der Kieselsäure nimmt viel Zeit in Anspruch — die zweimalige Verdampfung mit Salzsäure und eine längere Zeit dauernde

Trocknung — und ist sehr sorgfältig auszuführen um zuverlässige Resultate zu ergeben.

Werden aber diese zwei Veraschungen sowie die Entfernung der Kieselsäure auch noch so vorsichtig ausgeführt, können doch erhebliche Mengen von Kali und Phosphorsäure sich verflüchtigen und der Analyse entziehen. (Vergl. S. 11 und 20).

Die sog. »nasse Verbrennung», wobei die organischen Substanzen in einem Säuregemisch zerstört werden, ist in manchen Beziehungen der trockenen Veraschung überlegen. Erstens können grosse Substanzmengen rasch und quantitativ verbrannt werden (z. B. 25 g Trockensubstanz in einer Stunde). Die nasse Verbrennung kann leicht ebenso wie die Kjeldahlverbrennung als Serienarbeit ausgeführt werden. Das Kali und die Phosphorsäure können dabei in derselben Lösung nach der nassen Verbrennung bestimmt werden; jede Gefahr des Verflüchtigens von Kali und Phosphorsäure ist ausgeschlossen (vergl. S. 13 und 20). Ferner wird die Kieselsäure, deren Entfernung nach der Veraschung zeitraubend und mühsam ist, schon während der nassen Verbrennung unlöslich gemacht. (Vergl. S. 9—11.)

Die Vorteile des nassen Verfahrens sind sehr auffallend und beachtenswert und manche Forscher haben diese Methode besonders für die Phosphorsäurebestimmung empfohlen (vergl. S. 12). Auch für die Bestimmungen der basischen Aschenbestandteile ist dasselbe von einigen Forschern empfohlen worden. Dass die nasse Verbrennung trotz ihrer grossen Vorteile nicht allgemeine Anwendung gefunden hat, lässt sich offenbar auf die Schwierigkeiten bei der Kali-, Phosphorsäure- und Kalkbestimmung aus stark schwefelsäurehaltigen Lösungen zurückführen. Die Beseitigung dieser Schwierigkeiten ist einigen Forschern besser, anderen weniger gut gelungen.

In vorliegender Untersuchung werden unsere Erfahrungen, Beobachtungen und Resultate mitgeteilt und die Methode beschrieben, die bei der agrikulturchemischen und -physikalischen Abteilung der staatlichen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in Finnland zur Anwendung gekommen ist.

Nasse Verbrennung organischer Stoffe zwecks Bestimmung ihrer Aschenbestandteile.

Für die nasse Verbrennung organischer Substanzen sind mehrere Verfahren empfohlen worden. Über die Zerstörung grosser Mengen organischer Substanzen nach dem Kjeldahlverfahren berichtet CARPIAUX (1913). Um das bei dem Verfahren nach Kjeldahl auftretende Schäumen zu verhindern, schüttelt man die Substanz, etwa 30 g Stroh, Heu oder dergl., mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure, bis sich die Masse durch Selbsterhitzen zu einem Kohlenblock zusammengeballt hat. Dann erhitzt man nach Zusatz von Quecksilber. Die überschüssige Schwefelsäure entfernt man durch Zugabe von Zucker und kann die Lösung zur Bestimmung von Stickstoff, Phosphorsäure und Kalk benutzen. Die Zerstörung grosser Mengen organischer Substanzen nach dem Kjeldahlverfahren nimmt jedoch ziemlich viel Zeit in Anspruch und um die Erhitzungsdauer zu verkürzen haben verschiedene Forscher mehrere Zusätze zu der Schwefelsäure empfohlen. LOMHOLT und CHRISTIANSEN (1913) benutzen des ursprünglichen Kjeldahlverfahrens, d. h. sie befreien die Untersuchungsobjekte von der organischen Substanz durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Oxydation mit Permanganat. OTTOW (1914) bedient sich ebenfalls der Schwefelsäure und gibt zur Beschleunigung der Zersetzung grosse Mengen wasserfreies Ammoniumsulfat zu. Die Befreiung der Verbrennungsflüssigkeit von grossen Mengen Mangan- und Ammoniumsalzen kann bei der nachherigen Analyse der Aschenbestandteile Schwierigkeiten darbieten und deswegen sind die letztgenannten Zusätze nicht besonders zu empfehlen. Zur Zerstörung organischer Substanzen benutzt MIGAULT (1910) die CAROsche Säure, die Sulfomonopersäure (H_2SO_5). Fast alle organische Körper können durch die CAROsche Säure unter 100° verbrannt werden. Für 1 g Substanz sind 2—4 cm³ Perhydrol und 6—12 cm³ Schwefelsäure erforderlich. Wegen den hohen Preis des bei der Verbrennung erforderlichen Perhydrols sowie durch das starke Schäumen während der Verbrennung wird die Anwendung dieser Methode als Serienmethode beschränkt. Ebensowenig eignet

sich zu einer Serienmethode diejenige von BRETEAU (1912). Nach derselben mischt man 300 g des Untersuchungsobjektes mit 300 cm³ Schwefelsäure (spez. Gew. 1.85) und leitet in das Gemisch so lange nitrose Dämpfe, bis es farblos oder schwach gelblich ist. Die entweichenden Dämpfe fängt man in Kalilauge auf.

Eine grössere Anerkennung hat die Methode von NEUMANN (1903) gefunden, die u. a. von NEUBAUER (1904), GRIGORJEW (1906), KÖNIG (1923, S. 313 und 318) und LINZEL (1929, S. 189 und 206) empfohlen wird. Nach NEUMANN werden die organischen Stoffe mit einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) verbrannt. Die Stoffe werden in einem Rundkolben mit den abgemessenen Mengen Säuregemisch (5—10 cm³) übergegossen, kalt stehen gelassen, bis die Hauptreaktion beendet ist, darauf erst mit kleiner, später mit stärkerer Flamme erhitzt. Sobald die Entwicklung der braunen Nitrosodämpfe geringer wird, gibt man aus einem Hahntrichter tropfenweise weiteres Gemisch hinzu und fährt damit fort, bis ein Nachlassen der Reaktion eintritt und die Intensität der braunen Dämpfe abgeschwächt erscheint. Wenn nach dem Abstellen der Zugabe des Gemisches und dem Verjagen der braunen Dämpfe die hellgelbe oder farblose Flüssigkeit sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr dunkler färbt und auch keine Gasentwicklung mehr zeigt, dann ist die Verbrennung beendet. WÖRNER (1911) benutzte erfolgreich das Verfahren von NEUMANN zur Bestimmung des Phosphors in Nahrungsmitteln. Zur Vermeidung einer störenden Menge überschüssiger Schwefelsäure benutzt WÖRNER zur Oxydation der zu untersuchenden Substanz (1 bis 5 g Mehl, 50 cm³ Bier, 100 cm³ Wein) zunächst stets nur 10 cm³ des NEUMANNschen Säuregemisches und beendigt dieselbe durch langsames Zufliessenlassen von konzentrierter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen, wie es auch GLIKIN (1908) in Vorschlag gebracht hat. Diese WÖRNERsche Modifikation des NEUMANNschen Verfahrens haben wir derart verändert, dass auch grosse Substanzmengen mit nur kleinen Schwefelsäurezugaben verbrannt werden können.

Wir haben die Verbrennung folgenderweise ausgeführt:

Zu 25 g Mehl (Stroh, Heu, Korn, getrockneter Stallmist u. s. w.) oder 100 g frischer Stallmist werden in einem 500 bis 1 000 cm³ fassenden Kjeldahlkolben 25—30 cm³ des NEUMANNschen Säuregemisches (von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) und konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.4)) zugegeben. Nach der Beendigung der Reaktion wird in Portionen von etwa 10 cm³ konzentrierte Salpetersäure zugemischt, und nach jeder

Zugabe so lange erwartet, bis die Entwicklung der braunen Nitrosodämpfe geringer wird. Wenn ein weiterer Zusatz von Salpetersäure keine heftige Reaktion mehr einleitet, wird mit kleiner Flamme erhitzt, und durch langsames und vorsichtiges Einfliessenlassen von Salpetersäure die Verbrennung so reguliert, dass die Reaktion nicht zu heftig wird.

Durch die Anwendung von grossen Kjeldahlflaschen und durch langsames und vorsichtiges Einfliessenlassen von Salpetersäure kann das Gefahr des Überschäumens stark reduziert werden.

Zum Einfliessenlassen haben wir einen Tropftrichter benutzt, dessen Rohr im Knie zweimal gebogen ist, so dass der Hahn seitlich vom Kolben stehen kann. Die Handhabung des Trichterhahnes wird dadurch angenehmer, weil man dann die Finger nicht in den entstehenden Säuredämpfen hineinzustecken braucht. Die Verbrennung muss stets mit kleiner Flamme vorgenommen werden, damit man nicht zwecklos zu viel Säure verdampft. Erst am Ende darf man die Hitze steigern. Um zu entscheiden, ob die Substanzzerstörung beendet ist, unterbricht man das Hinzulassen der Salpetersäure und beobachtet, ob sich die Flüssigkeit im Kolben dunkler färbt. Ist dieses der Fall, so lässt man wieder Salpetersäure zufliessen und wiederholt nach einigen Minuten die obige Probe. Wenn nach dem Abstellen der Zugabe der Salpetersäure und dem Verjagen der braunen Dämpfe die hellgelbe oder farblose Flüssigkeit sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr dunkler färbt und auch keine Gasentwicklung mehr zeigt, dann ist die Verbrennung beendet. Die Erhitzung wird jedoch fortgesetzt bis einige Zeit SO_3-Dämpfe entweichen. Hierdurch wird die Kieselsäure unlöslich gemacht. Nach dem Erkalten fügt man etwa 150 cm^3 Wasser hinzu, erhitzt und kocht etwa 10 Minuten. Dabei entweichen braune Dämpfe, welche von der Zersetzung der entstandenen Nitrosylschwefelsäure herrühren.

In der vorgeschriebenen Weise können sogar noch grössere Mengen organischer Substanz (etwa 50 g) mit der gleichen Menge Schwefelsäure verbrannt werden. Wird die Masse während der Verbrennung zu trocken, muss man natürlich einige cm^3 Schwefelsäure noch zufügen. Durch die Verwendung von möglichst kleinen Schwefelsäuremengen wird die nachherige Analyse der Lösung erleichtert.

Bestimmung von Kieselsäure und Sand.

Zur Entfernung der Kieselsäure aus der Asche wird dieselbe wie bekannt mit Salzsäure digeriert. Trotzdem diese Methode viel

Zeit und Mühe in Anspruch nimmt, ist sie nicht immer quantitativ. Die Versuche von KEHRMANN (1904), bei denen gewogene Mengen Kieselsäure mit kohlensaurem Kali geschmolzen und dann mit Salzsäure resp. Salpetersäure wiederholt, bis zu 20 mal abgeraucht wurden, ergaben sämtlich Verluste von meist annähernd 1 % der angewandten Kieselsäure. FRIEDHEIM und PINAGEL (1905) haben diese Versuche wiederholt und nachgewiesen, dass, wo ein Verlust bei der abgeschiedenen Kieselsäure vorlag, die fehlende Menge im Filtrat nachgewiesen werden konnte. Nach dreimaligen Abdampfen mit Salzsäure auf 150° erhitzter Kieselsäure gehen 1.69 % und selbst nach zwanzigmaligem Abdampfen mit Salzsäure noch Spuren derselben in Lösung.

Die Schwefelsäure ist etwa bei Siedetemperatur ein sehr wirksames Entwässerungsmittel, das man zur Abscheidung der Kieselsäure sehr gut benutzen kann. MENDE (1925) hat die Salzsäure- und Schwefelsäuremethoden zur Abtrennung der Kieselsäure mit einander verglichen und folgende Analysenwerte gefunden:

	Salzsäuremethode n. *Berzelius*	Schwefelsäuremethode n. *Mende*
SiO_2 gefunden	2.45 %	2.93 %
» »	2.56 »	2.91 »
» »	2.78 »	2.94 »
» »	2.85 »	2.90 »

Nach diesen Zahlen liefert die Methode nach BERZELIUS zu niedrige und wechselnde Ergebnisse, die Schwefelsäuremethode durchweg höhere und konstante Werte. Durch Eindampfen mit Schwefelsäure, bis SO_3-Dämpfe entweichen, wird SiO_2 vollständig unlöslich gemacht, wogegen mit der Salzsäuremethode 0.2—0.4 % (bei einem Gesamtbetrage von 2.92 %) zu wenig Kieselsäure gefunden wurde.[1])

Bei unserem Verfahren wird zuletzt mit Schwefelsäure erhitzt und mithin wird die Kieselsäure unlöslich gemacht. Ist die Kieselsäurebestimmung erwünscht, wird der unlösliche Rückstand gewogen. Man muss nur Sorge dafür tragen, dass alles Kalziumsulfat in Lösung geht (vergl. näher S. 32). Wir haben einige vergleichende Unter-

[1]) WILLARD und CAKE (1920) zeigten, dass sogar das Dihydrat der Perchlorsäure ($HClO_4 . 2H_2O$), welches bei einer niedrigeren Temperatur, 203°, siedet als Schwefelsäure, ein sehr wirksames Entwässerungsmittel ist, das zur Abscheidung der Kieselsäure dienen kann. Wird eine auf SiO_2 zu untersuchende Lösung mit konz. $HClO_4$-Lösung bis zum Auftreten dicker Dämpfe gekocht, so ergibt sich eine reinere Kieselsäure und bleibt weniger SiO_2 gelöst, als bei den bisher üblichen Salzsäure- oder Salpetersäuremethoden.

suchungen mit den Salzsäure- und Schwefelsäuremethoden ausgeführt. Die Resultate sind in der Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1.

Bestimmung von Kieselsäure nach der Schwefelsäure- und Salzsäuremethode.

Probe		Gehalt an Kieselsäure und Sand in ‰ Methode: Säuregemisch-Verbrennung Schwefelsäurebehandlung		Methode: Gewöhnliche Veraschung Salzsäurebehandlung	
Timotheeheu	a	7.56	7.36	7.67	7.41
	b	7.15		7.15	
Hafersamen	a	9.01	9.05	8.29	8.32
	b	9.08		8.35	
Haferstroh	a	17.33	17.42	16.83	16.17
	b	17.50		15.51	

Daraus ergibt sich, dass durch die nasse Verbrennung die Kieselsäure der untersuchten Hafersamen-, Haferstroh- und Heuproben vollständiger unlöslich gemacht worden ist, als bei der gewöhnlichen Veraschung und Salzsäurebehandlung.

In der vorstehenden Tabelle ist der Gesamtgehalt an Kieselsäure und Sand gegeben worden. Hiervon ist nur ein kleiner Bruchteil Sand und der überwiegend grösste Teil Kieselsäure und deswegen sind die Prozente für den Sandgehalt nicht gegeben worden. Die Sandmenge in dem unlöslichen Niederschlag der Säuregemischlösung kann leicht nach den üblichen Vorschriften — nach Behandlung des Rückstandes mit heisser Natriumkarbonatlösung - bestimmt werden (vergl. König 1923, S. 315).

Bestimmung von Phosphorsäure.

Mehrere Forscher haben schon entscheidend nachgewiesen, dass während der gewöhnlichen Veraschung organischer Substanzen ein Teil des Phosphors sich verflüchtigt, und dass mithin für die Phosphorsäurebestimmung die gewöhnliche Asche nicht verwendet werden kann. Z. B. zeigten die Versuche von Stutzer (1908), dass bei der Verbrennung von Baumwollensaatmehl nicht weniger als die Hälfte des Phosphors mit den Verbrennungsgasen entwich. Die Verflüchtigung des Phosphors ist auf die Verdunstung der fettartigen phosphorhaltigen Substanzen oder auch auf das Übergehen des Phosphors

in leicht sich verflüchtigenden Verbindungen während der Erhitzung im Gegenwart von Kohle und Kieselsäure zurückzuführen (vergl. z. B. FLEUREND und LEVY 1912). Um die Reduktion der Phosphate zu leicht sich verflüchtigenden Verbindungen zu verhindern, sind zu der zu verbrennenden Pflanzensubstanz basische Zusätze empfohlen worden, z. B. Natriumkarbonatlösung (KÖNIG, S. 313), Bariumhydroxydlösung (KÖNIG, S. 313), Kalziumacetatlösung (TOLLENS 1899 und SHUTTLEWORTH 1899), ein Gemisch von Kalziumacetat und reiner Kalkmilch (WISLICENUS 1901) und Kalziumkarbonatmehl (MACH 1930). Diese Zusätze verbinden die Phosphorsäure und verhindern ihre Reduktion.

Am besten wird die Verflüchtigung des Phosphors bei der Verbrennung auf feuchtem Wege z. B. mit Schwefelsäure nach KJELDAHL oder mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure verhindert. Der Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche hat die Verbrennung auf feuchtem Wege als einzige zuverlässige Methode für die Bestimmung von Gesamtphosphorsäure in Düngemitteln erklärt. Nach den Verbandsbeschlüssen (vergl. die Beschlüsse des Verbandes 1904, S. 374 und die Verhandlungen der 37. Hauptversammlung 1917, S. 347—348) sollen für die Gesamtphosphorsäurebestimmung nicht nur Rohphosphate und andere Stoffe ohne störenden Mengen organischer Substanz sondern auch Knochenmehle, Guanos, Fischmehle und andere Stoffe mit grösseren Mengen organischer Substanz durch Erhitzung mit Schwefelsäure entweder ohne oder auch unter Zusatz von starker Salpetersäure zersetzt werden. Die Säuregemischverbrennungsmethode wird von manchen Laboratorien des Verbandes auch bei der Futtermittelanalyse verwendet (vergl. Verhandlungen der 50. Hauptversammlung 1930, S. 217). Nach den Untersuchungen von zahlreichen Forschern, z. B. von KASERER und GREISENEGGER (1910), STUTZER und HAUPT (1915), GIBSON und ESTES, MACH (1930) und v. LEPPER (1930), sind die nach der Verbrennung auf feuchtem Wege erhaltenen Phosphorsäureprozente entweder gleich gross oder etwas grösser als die mit besten trockenen Veraschungsmethoden erhaltenen Prozentzahlen. Deswegen wird auch die Verbrennung auf feuchtem Wege für die Phosphorsäurebestimmung von manchen bedeutenden Autoritäten wie von KÖNIG (S. 318) und MANGOLD (1929, S. 206—207) empfohlen.

Trotzdem die bisherige Erfahrung mit der Säuregemischverbrennung so umfangreich ist, schien es uns jedoch erforderlich auch unsere Säuregemischmethode mit der trockenen Veraschung zu vergleichen. Vor der trockenen Veraschung wurde die Substanz zuerst

mit 5 %:iger NaOH-haltiger Na_2CO_3-Lösung durchgefeuchtet. Die Resultate sind in der Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

Vergleich der Säuregemischverbrennung und der Veraschung unter Natriumkarbonatzusatz für die Phosphorbestimmung in organischen Substanzen.

Substanz			Gehalt an P_2O_5 in ‰ Säuregemischverbrennung	Gewöhnliche Veraschung unter Natriumkarbonatzusatz.
Hafersamen	I	Veraschung ...	6.66 [1]	6.60
	II	» ...	6.62	6.58
Haferstroh	I	» ...	1.07	1.08
	II	» ...	1.05	1.05
Rotkleeheu	I	» ...	3.83	3.89
	II	» ...	3.87	3.88
Timotheheu	I	» ...	3.80	3.74
	II	» ...	3.81	3.78
Wiesenheu	I	» ...	2.52	2.56
	II	» ...	2.50	2.50
Getrockneter Stallmist	I	» ...	8.43	8.61
	II	» ...	8.70	8.58

Nach der sehr vorsichtig bei Zusatz von Natriumkarbonat ausgeführten Veraschung wurde nahezu gleich viel Phosphorsäure gefunden wie nach unserer Säuregemischverbrennung. Kleine Abweichungen lassen sich auf die Unhomogenität der zur Veraschung verwendeten Proben zurückführen. Die Zahlen der Tabelle 2 zeigen mithin, dass bei unserer Säuregemischverbrennung die Verflüchtigung des Phosphors nicht zu befürchten ist und dass die Resultate zuverlässig sind, wenn nur die Phosphorsäure richtig in der Aschelösung bestimmt wird.

Bei der Phosphorsäurebestimmung aus der schwefelsauren Lösung werden leicht grosse Fehler gemacht und ganz unrichtige Resultate erhalten, wenn nicht Rücksicht darauf genommen wird, dass die Vollständigkeit der Fällung und die Zusammensetzung des Niederschlages bei der Fällung von Phosphorsäure mit Molybdatreagens von mehreren Faktoren wie z. B. von der Schwefelsäure-, Ammoniummolybdat- und Ammoniumsulfatkonzentration des Fällungsgemisches abhängig ist.

[1]) Die Zahlen dieser Tabelle sind Mittelwerte aus 2 Parallelbestimmungen.

In der schwefelsäurehaltigen Lösung wird die Phosphorsäure mit Molybdatreagens unvollständig oder gar nicht gefällt, wenn die Konzentration der Schwefelsäure einen bestimmten Grenzwert übersteigt. LORENZ (1901, S. 204) hat gezeigt, dass das Variieren der Schwefelsäuremenge von 0 bis 2 cm³ konz. H_2SO_4 pro 100 cm³ Fällungsgemisch (Volumen der zu fällender Lösung nach dem Zusatz des Fällungsreagenses) praktisch keinen Einfluss auf das Gewicht des Ammoniumphosphomolybdatniederschlages hat, wenn mit dem LORENZschen Reagens gefällt wird. Ferner erwähnt LORENZ (S. 205), dass auch grössere Schwefelsäuremengen, etwa 5 cm³ konz. H_2SO_4, das Gewicht des gelben Niederschlages relativ noch nicht bedeutend verringern. Steigt der H_2SO_4-Gehalt noch weiter, so wird schliesslich ein Zustand erreicht, bei welchem der gelbe Niederschlag überhaupt nicht mehr entsteht, sondern das Gemisch klar bleibt. Wir haben aber beobachtet, dass der obenerwähnte Zustand, wobei eine zu starke Schwefelsäurekonzentration die Entstehung des Niederschlages verhindert, auch von der verwendeten Molybdatmenge abhängig ist. In der Tabelle 3 sind die Resultate einiger Versuche, in denen nicht nur die Schwefelsäuremenge sondern auch die Molybdatmenge variiert wurden, gegeben. Bei diesen Versuchen wurde die bei der LORENZschen Methode (vergl. S. 18) gebrauchte Salpetersäurekonzentration verwendet. Aus den Zahlen der Tabelle ergibt sich, dass durch eine Molybdatmenge (1.2 g), die etwa 3 mal die zur Verbindung der Phosphorsäure erforderlichen Molybdatmenge (ca. 400 mg) übersteigt, in schwefelsäurefreier Lösung nur etwa 23 % der P_2O_5 gefällt wird. Gibt man etwas Schwefelsäure hinzu, so wird die Fällung noch unvollständiger oder es entsteht gar kein Niederschlag. Mit einer 2 ½ mal grösseren Molybdatmenge (3 g) wird die Phosphorsäure schon in schwefelsäurefreier Lösung quantitativ gefällt. Gibt man aber 2 cm³ konz. Schwefelsäure hinzu, wird nur etwa 97 % der vorhandenen Phosphorsäure gefällt. Nach Zugabe von 4 cm³ H_2SO_4 bleibt schon etwa 33 % der Phosphorsäure in der Lösung. Verwendet man aber noch eine 2 ½ mal grössere Molybdatmenge (7.5 g), wird die Phosphorsäure praktisch quantitativ gefällt (99.7 %) auch wenn zu der zu fällenden Lösung 6 cm³ konz. Schwefelsäure zugefügt wurde. Dann ist aber der Gehalt des Niederschlages an P_2O_5 etwas grösser (3.318 %) als wenn weniger Schwefelsäure zugegeben wurde (3.295 % P_2O_5). Die Zugabe von Schwefelsäure scheint mithin, wie aus den Zahlen der Tabelle 3 ersichtlich ist, nicht nur die Entstehung des Niederschlages zu verhindern, sondern auch den P_2O_5-Gehalt des Niederschlages zu erhöhen.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Fällung des Phosphors als Ammoniumphosphomolybdat von dem Schwefelsäure- und Ammoniummolybdatgehalt.

50 cm³ der Lösung, die 14.50 mg P_2O_5, 2.5 g Ammoniumsulfat, 10 cm³ konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.36) und variierende Mengen von Schwefelsäure enthielten, wurden bis zum Sieden erhitzt und mit 50 cm³ kaltem (etwa 20°C) Molybdatreagens, das variierende Mengen von Ammoniummolybdat in Salpetersäure (spez. Gew. 1.20) enthielt, rasch gefällt (verg. S. 18). Der Niederschlag wurde nach Lorenz (verg. S. 19) getrocknet, gewogen, wieder aufgelöst und die Phosphorsäure als $MgNH_4PO_4$ gefällt, nochmals aufgelöst und nach Lorenz bestimmt.

Zu der zu fällenden Lösung wurden Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 gegeben	Konzentration der Schwefelsäure im Gemisch nach der Fällung Mol pro Liter	In 50 cm³ Fällungsreagens Ammoniummolybdat	Gewicht des Ammoniumphosphomolybdatniederschlages	Gehalt des Ammoniumphosphomolybdatniederschlages an P_2O_5		Von dem zugegebenen P_2O_5 in dem Ammoniumphosphomolybdatniederschlag gefunden
cm³		g	mg	%	mg	%
0	0.00	1.2	91.6	3.611	3.31	22.8
2	0.36	1.2	15.5	3.550	0.55	3.8
4	0.72	1.2	Keine Fällung	—	—	—
0	0.00	3.0	421.9	3.439	14.51	100.1
2	0.36	3.0	406.7	3.460	14.07	97.0
4	0.72	3.0	276.7	3.499	9.68	66.8
6	1.08	3.0	54.1	3.533	1.91	13.2
8	1.44	3.0	Spuren	—	—	—
10	1.80	3.0	Spuren	—	—	—
0	0.00	7.5	440.5	3.295	14.51	100.1
1	0.18	7.5	440.0	3.295	14.50	100.0
2	0.36	7.5	440.0	3.295	14.50	100.0
3	0.54	7.5	440.5	3.295	14.51	100.1
4	0.72	7.5	437.7	3.295	14.42	99.5
5	0.90	7.5	439.1	3.295	14.47	99.8
6	1.08	7.5	435.5	3.318	14.45	99.7
8	1.44	7.5	427.1	3.374	14.41	99.4
10	1.80	7.5	361.4	3.364	12.16	83.8
12	2.16	7.5	216.1	3.376	7.30	50.3

Das wichtigste Resultat der obenerwähnten Versuche ist mithin, dass bei der Anwendung von 7.5 g Ammoniummolybdat pro 100 cm³ des Gemisches, die Phosphorsäure quantitativ gefällt wird und der P_2O_5-Gehalt des Niederschlages unveränderlich ist (3.295 %), wenn die Konzentration des Schwefelsäure im Fällungsgemisch zwischen 0 und 0.9 Mol pro Liter variiert. Wird weniger Ammonium-

molybdat verwendet, darf die Lösung wenigsten bei der hier eingehaltenen Salpetersäurekonzentration nicht freie Schwefelsäure enthalten, damit die Phosphorsäure quantitativ gefällt werde.

Zur quantitativen Fällung der Phosphorsäure in Gegenwart von kleinen Mengen Schwefelsäure können nach unseren Erfahrungen auch kleinere Molybdatmengen hinreichend sein, falls die Salpetersäurekonzentration genügend klein ist. Auch ein Zusatz von Ammoniumnitrat befördert die Fällung der Phosphorsäure. In einer Versuchsreihe waren die Gewichte des gelben Niederschlages bei verschiedenen Ammoniumnitratzugaben und unter Anwendung von 1.5 g Ammoniummolybdat folgende:

NH_4NO_3 g ..	0	2.5	5.0	7.5	10.0	15.0	nach *Lorenz* gefällt
Niederschlag mg	201.5	209.5	213.4	213.4	211.8	217.2	220.0

Die Anwendung kleiner Molybdatmengen ist aber nach unseren Erfahrungen in keinem Falle zu empfehlen, weil dann die Vollständigkeit der Phosphorsäurefällung nie sicher ist und weil der Phosphorsäuregehalt des Niederschlages stark variieren kann. Bei der Anwendung von grossen Molybdatmengen verändert sich der P_2O_5-Gehalt des Niederschlages sehr wenig auch wenn die Molybdatmenge variiert wird. Dies ersieht man aus den Zahlen der Tabelle 4.

Tabelle 4.

Einfluss der Molybdatkonzentration auf das Gewicht des Ammoniumphosphomolybdatniederschlages.

Im Gemisch waren nach der Fällung 14.50 mg P_2O_5, 2.5 g Ammoniumsulfat, 0.5 g H_2SO_4, 35 cm³ Salpetersäure (spez. Gew. 1.36), variierende Mengen von Ammoniummolybdat und soviel Wasser, dass das Volumen 100 cm³ betrug. Die Temperatur wurde bei 60° C während der Fällung gehalten.

Ammoniummolybdat in dem Reagens in g	Gewicht des gelben Phosphatniederschlages in mg
10.5	441.2
9.0	441.2
7.5 (nach Lorenz)	440.0
6.0	438.8
4.5	419.7

Das Gewicht des Niederschlages verändert sich von 438.8 bis 441.2, d. h. etwa ½ %, wenn die Molybdatmenge von 6 g bis 10.5 g

erhöht wird. Als Vorteile der Anwendung grosser Molybdatmengen soll noch erwähnt werden, dass der Niederschlag gleich viel P_2O_5 (3.295 %, wenn nach LORENZ gefällt wird) enthält unabhängig davon, ob die Phosphorsäurekonzentration des Lösung variiert, z. B. nach LORENZ (1901, S. 212) von 0.1 mg bis 80 mg P_2O_5 pro 50 cm^3.

Eine reichliche Anwendung des teueren Molybdates ist nicht zu befürchten, weil die Molybdatrückstände leicht wieder aufgearbeitet werden können (vergl. KÖNIG S. 892—893).

Bei zu grossem Schwefelsäuregehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit, muss man entweder die Flüssigkeit mit Wasser verdünnen oder die überschüssige Schwefelsäure durch Neutralisieren mit Ammoniak oder Eindampfen entfernen. Den Überschuss an Schwefelsäure darf man jedoch nicht immer mit Ammoniak neutralisieren, weil dann die Ammoniumsulfatkonzentration so gross werden kann, dass sie die richtige Fällung der Phosphorsäure stört. LORENZ (1901, S. 207) hat gezeigt, dass die Steigerung des Ammoniumsulfatgehaltes vom 1 bis etwa 4 g (pro 100 cm^3 Fällungsgemisch) das Gewicht des gelben Molybdatniederschlages nicht beeinflusst. Wird die Menge des Ammoniumsulfates bedeutend über 4 g erhöht, so wird der dabei ausfallende gelbe Niederschlag so feinkörnig, dass er oft vollständig durch den Goochtiegel fliesst.

Am zweckmässigsten, genauesten und raschesten wird die Phosphorsäure in der schwefelsauren Verbrennungsflüssigkeit nach unseren Erfahrungen mit der LORENZschen Methode, die für diese Untersuchungszwecke etwas modifiziert wurde, bestimmt.

Das LORENZsche Verfahren ist schon mehrfach, so von NEUBAUER (1906), SCHENKE (1906), WAGNER, KUNZE und SIMMERMACHER (1907, S. 257), PLÜCHER (1909), NEUBAUER und LÜCKER (1912), STUTZER (1919), HAUSSDING (1914) und SCHEFFER (1927) nachgeprüft und sehr brauchbar befunden. Nach dem Beschlusse des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche ist die zitratlösliche Phosphorsäure von Rhenaniaphosphat nur nach LORENZ (vergl. Verhandlungen des Verbandes 1929, S. 13) und die Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten am besten nach LORENZ (vergl. Verhandlungen des Verbandes 1917, S. 352) zu bestimmen. Bei der Bestimmung der wasserlöslichen und Zitratlöslichen Phosphorsäure kann die LORENZsche Methode nach dem Beschlusse des Verbandes mit anderen Verfahren (Zitratmethode) als gleichwertig angewendet werden (vergl. Verhandlungen des Verbandes 1922, S. 97 und 1928, S. 222). Auch bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehle hat

die Methode von LORENZ sich als besonders zuverlässig erwiesen (vergl. Verhandlungen des Verbandes 1917, S. 351).

Für die Bestimmung der Phosphorsäure in stark schwefelsäurehaltigen Lösungen haben wir das LORENZsche Verfahren derart verändert, dass das Ammonsulfat nicht in der Molybdatreagenz gegeben sondern in der phosphathaltigen Lösung durch Neutralisieren der vorhandenen Schwefelsäure mit Ammoniak hergestellt wurde. Dadurch kann in bestimmten Verhältnissen die überschüssige Schwefelsäure verbraucht werden. Die Phosphorsäurebestimmung wurde folgenderweise ausgefährt:

Die schwefelsäurehaltige Lösung (aus 25 g Heu, Körner, Stroh u. s. w.), die nach den Vorschriften der Seite 8 erhalten und in der die event. entstandene Pyrophosphorsäure nach Verdünnen mit Wasser durch Kochen in Orthophosphorsäure übergeführt wurde, wird mit H_2O bis 250 cm³ aufgefüllt und danach durch Filtrieren von Kieselsäure und Sand befreit. Von dem Filtrat werden 32.95 cm³, entsprechend 3.295 g Substanz, für die Phosphorsäurebestimmung abpipettiert. Diese Probe enthält höchstens 2 cm³ konz. H_2SO_4 (weil bei der Verbrennung pro 25 g Substanz 15 cm³ konz. H_2SO_4 verwendet wurde), gewöhnlich aber weniger, weil während der Verbrennung ein Teil der Schwefelsäure verloren geht. Es wird in die Lösung 3 cm³ ca. 12.5-normale Ammoniaklösung und im Falle, dass die Lösung nach der Ammoniakzugabe alkalisch wird, noch 1 cm³ konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) zugegeben. Es befinden sich in der Probe jetzt 2,5 g Ammoniumsulfat (die gleiche Menge, die in dem LORENZschen Reagens für jede Fällung verwendet wird) und von 0 bis 1 cm³ konz. H_2SO_4, d. h. eine Menge, die die Phosphorsäurefällung nicht stören kann (vergl. Tabelle 3, S. 15). Zu der Lösung werden nun 10 cm³ konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.36) und so viel Wasser zugegeben, dass das Volumen der Flüssigkeit 50 cm³ beträgt. Diese wird in einem 150—200 cm³ fassenden Becherglase über einem Drahtnetz ohne Benutzung eines Glastabes, bis die ersten Dampfblasen erscheinen, erhitzt, vom Feuer entfernt und einige Sekunden umgeschwenkt, um die Überhitzung auszugleichen. Danach giesst man sofort 50 cm³ Molybdatreagens [1]) rasch und

[1]) Das Molybdatreagens wird folgenderweise hergestellt: Man löst in einem Literkolben 300 g reinstes Ammoniummolybdat mit heissem Wasser. Bleibt dabei etwas unlöslich, muss man filtrieren. Das Filtrat kühlt man auf ca 20° C ab, füllt zur Marke und giesst die Lösung in dünnem Strahl unter Umrühren zu 1 l. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.36. Man lässt nun mindestens 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann durch ein säurefestes dichtes Filter und verwahrt das fertige Reagenz wohlverschlossen im Kühlen und Dunkeln.

ohne dass die Seitenwand davon berührt wird und stellt das Becherglas bedeckt hin. Sobald sich die Hauptmenge des Niederschlages zu Boden gesetzt hat, längstens aber nach 5 Minuten, rührt man mit einem Glasstabe eine halbe Minute heftig um. Nach 2—18 Stunden filtriert man durch einen in bestimmter Weise getrockneten und gewogenen Glasfiltertiegel [1]) Form 10 G 4 oder Form 1 b G 4 (Schott & Gen. Jena). Der Glasfiltertiegel 10 G 3 ist auch meistens anwendbar. Die Molybdänfällung wird in üblicher Weise in einer mit Luftpumpe verbundenen Filtervorrichtung durch den Glasfiltertiegel filtriert, mit zweiprozentiger Ammonnitratlösung gewaschen und Sorge getragen, dass dabei an dem Becherglase anhaftende Teilchen des gelben Niederschlages mit Hilfe eines mit einem Gummischlauchstückchen überzogenen Glasstabes in den Tiegel gebracht werden. Man wäscht nun sofort den Niederschlag mit Alkohol und Äther. Auch Azeton kann für die Verdrängung des Wassers verwendet werden (vergl. Landw. Versuchs-Stat. *89*, S. 343, 1917). Jetzt wischt man den Glasfiltertiegel trocken ab und bringt ihn in einem Vakuumexsikkator (ohne $CaCl_2$ oder H_2SO_4) und evakuiert bis zu einem Luftdruck von 100—200 mm. NEUBAUER und LÜCKER (1912) haben früher hervorgehoben, dass der Luftdruck noch kleiner sein soll, neulich hat aber NEUBAUER (1930, S. 215) jedoch gefunden, dass man nicht, beim Evakuieren zur Entfernung des Azetons, ein hohes Vakuum anstreben soll, sondern dass ein Evakuieren bis 10 und 20 cm Quecksilberdruck genügend ist. Man belässt den Tiegel bei diesem Luftdruck 30 Minuten und wägt dann sofort. Das Gewicht des Tiegels verändert sich nicht, wenn man ihn in einem Exsikkator über gleiche Volumteile konz. Schwefelsäure und Wasser aufbewahrt (vergl. NEUBAUER und LÜCKER 1912). Der gelbe Niederschlag enthält 3.295 % P_2O_5 und weil wir 3.295 g Substanz für die Analyse gebraucht haben, so gibt das Gewicht des Niederschlages in g den Gehalt der Substanz an P_2O_5 in Prozenten.

Bestimmung von Kali.

Bei der üblichen Veraschung organischer Substanzen, wenn man auch noch so vorsichtig arbeitet, können erhebliche Mengen von Kali verloren gehen. Wir haben einige Heu-, Stroh- und Samen-

[1]) Die Anwendung des billigen Glasfiltertiegels an Stelle des Goochtiegels aus Platin oder des Neubauerplatintiegels, welche nach den bisherigen Vorschriften bei der LORENZschen Methode angewendet werden sollen, hat nach unseren Erfahrungen ausgezeichnet sich bewährt.

proben in Platinschale ganz vorsichtig verkohlt, indem man zunächst nur eine ganz schwache Flamme einwirken liess. Die kohlige Masse wurde dann, um sie von den löslichen Kaliverbindungen zu befreien und um deren Verflüchtigung zu verhindern, mit Wasser ausgezogen. Der auf einem tunlichst aschenfreien Filter verbliebenen kohligen Rückstand wurde weiter verbrannt, nochmals mit Wasser ausgezogen, und zuletzt wurde die so weissgebrannte Asche mit der wässerigen Lösung vereinigt und nach Entfernung von Kieselsäure und Schwefelsäure das Kali darin bestimmt. Zum Vergleich hat man dieselben Substanzen mit unseren Säuregemischmethode (S. 8) verbrannt und Kali in der Aschelösung ermittelt. Die Resultate ersieht man aus der folgenden Tabelle. Nach der Säuregemischverbrennungs-

Tabelle 5.

Kaligehalt einiger Substanzen bestimmt nach gewöhnlicher Veraschung und nach Säuregemischverbrennung.

Substanz		Kaligehalt in ‰ Gewöhnliche Veraschung	im Mittel	Säuregemischverbrennung	im Mittel
Haferstroh	I Veraschung a ...	11.29		11.80	
	» b ...	10.80	10.81 ± 0.21 [1])	11.79	11.80 ± 0.02
	II Veraschung a ...	10.77		11.76	
	» b ...	10.29		11.86	
Haferkörner	I Veraschung a ...	4.22		4.66	
	» b ...	4.11	4.14 ± 0.04	4.72	4.71 ± 0.02
	II Veraschung a ...	4.19		4.73	
	» b ...	4.02		4.71	
Rotkleeheu	I Veraschung a ...	16.73		17.21	
	» b ...	17.12	16.68 ± 0.17	17.09	17.28 ± 0.08
	II Veraschung a ...	16.19		17.43	
	» b ...	16.69		17.39	
Timotheheu	I Veraschung a ...	16.63		17.18	
	» b ...	16.82	16.63 ± 0.13	17.45	17.32 ± 0.06
	II Veraschung a ...	16.25		17.30	
	» b ...	16.81		17.34	

methode ist immer mehr Kali gefunden worden als nach gewöhnlicher Veraschungsmethode. Bei der Säuregemischverbrennung geht kein Kali verloren; die Kaliverbindungen sind nicht in den zur Frage kommenden Verhältnissen und Temperaturen flüchtig. Von dem Gesamtkali gingen in der obenerwähnten Versuchsreihe bei der

---

[1]) Diese Fehler sind mittlere Fehler des arithmetischen Mittels.

vorsichtiger gewöhnlicher Veraschung von Haferstroh 8.4 ± 1.8 % von Haferkörnern 12.1 ± 1.0, von Rotkleeheu 3.5 ± 1.1 % und Timotheheu 4.0 ± 0.9 % verloren. Arbeitet man aber weniger vorsichtig, können die Kaliverluste noch grösser werden. Die Kaliverluste können sowohl auf die Verflüchtigung von Kaliumsalzen als auch des metallischen Kaliums, das bei dem lebhaften Erglühen der Pflanzensubstanzen selbst, auch wenn vorsichtig erwärmt wird, in kleinen Mengen entstehen kann, zurückgeführt werden. Durch die Verwendung von besonderen geschlossenen Veraschungsapparaten aus Platin liesse sich diese Fehlerquelle allerdings beseitigen, aber welches Laboratorium kann sich die Anschaffung der erforderlichen grösseren Anzahl dieser teueren Platinapparate für Serienanalysen leisten, ganz abgesehen von der Umständlichkeit ihrer Handhabung. Die Säuregemischveraschung muss mithin unbedingt als die zuverlässigste für die Kalibestimmung angesehen werden. Dass diese Methode noch nicht allgemeine Anwendung gefunden hat, hängt wahrscheinlich von den analytischen Schwierigkeiten bei der Kalibestimmung in stark schwefelsäurehaltiger Aschelösung ab.

Alle diejenigen Methoden und Vorschläge, bei denen die Schwefelsäure als Bariumsulfat abgeschieden und das Kali im Filtrat bestimmt wird, sind bei der Untersuchung schwefelsaurer Aschelösungen ganz unbrauchbar, weil das ausfallende Bariumsulfat die Neigung hat beachtenswerte Mengen von Alkalisalzen, namentlich Kaliumsalzen, mit niederzureissen. Nach den Beobachtungen von mehreren Forschern (Schulze (1883), Järvinen (1927)) kann der durch Okklusion der Alkalisulfate hervorgerufene Fehler ca. 20—30 mg pro 1 g $BaSO_4$ betragen, wenn langsam gefällt wird, und bei der raschen Fällung ist der Fehler noch bedeutend grösser. Man hat deshalb schon wiederholt vorgeschlagen, die Entfernung der Sulfationen durch Fällung mit einem Bleisalz zu bewirken und den Überschuss des Bleis dann mit H_2S zu entfernen. Dieses Verfahren findet aber wegen seiner Umständlichkeit wenig Anklang. Es ist natürlich vorteilhafter, die überschüssige Schwefelsäure zuerst durch Erhitzen abrauchen zu lassen und die Sulfate dann mit Bariumsalze zu fällen, aber auch dann sind die Resultate nicht zuverlässig, ganz abgesehen davon, dass das Abrauchen der Schwefelsäure unangenehm ist und viel Zeit in Anspruch nimmt.

Neubauer (1904) hat zuerst eine Methode entwickelt, mit welcher das Kali offenbar richtig in schwefelsäurehaltigen Lösungen bestimmt werden kann. Nach Neubauer wird die Hauptmenge des Schwefelsäureüberschusses und etwa vorhandene Ammonsalze durch Erhitzen abgeraucht. Wenn man Sorge trägt, die Flamme

klein zu halten, geht das Abdampfen ganz glatt von statten. Die dabei gesinterte Substanz wird durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure wieder in Lösung gebracht und nun Kalkmilch in Überschuss zugesetzt. Von dem Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit Ammonoxalat behandelt. Das Filtrat nach dem Ausfallen des Kalziumoxalates wird eingedampft und geglüht. Die Bisulfate der Alkalien werden durch Glühen mit etwas festem Ammoniumkarbonat in normale Sulfate übergeführt und nun die Sulfate gewogen. In dem Gemisch wird schliesslich das Kalium mittels Platinchlorids bestimmt.

Da bei dieser Methode zahlreiche chemische Operationen, nicht nur in der Vorbereitung zur Kalibestimmung sondern auch bei der Kalibestimmung selbst nach FINKENERS Modifikation der alten Chloroplatinatmethode, sehr viel Zeit in Anspruch nehmen und die Methode die Anwendung der teueren Platinchlorwasserstoffsäure voraussetzt, haben wir die Kaliumnatriumkobaltinitritmethode systematisch geprüft, um Kali mit dieser Methode zu bestimmen, oder wenigstens die Lösung mit Hilfe dieser Methode von den bei der Perchlorsäuremethode störenden Sulfaten und Phosphaten zu befreien.

DE KONINCK (1881) hat zuerst zur Trennung des Kaliums ein Kobaltsalz im Verein mit Natriumnitrit verwendet. Der erste, der auf dieser Grundlage ein quantitatives Verfahren auszuarbeiten versucht hat, ist GILBERT (1898). Er hat dargetan, dass das Kalium nicht als $K_3Co(NO_2)_6$ ausgeschieden wird, sondern dass Natrium in dem Niederschlag enthalten ist, und zeigt ferner, dass die auf diese Weise eingehende Natriummenge eine stark wechselnde ist. Der Niederschlag ist ein Gemisch der Salze $K_3Co(NO_2)_6$, $K_2NaCo(NO_2)_6$ und $KNa_2Co(NO_2)_6$. Da ferner die Menge des Kristallwassers ebenfalls wechselt, bringt GILBERT wieder das Salz in Lösung, fällt und wiegt das Kalium in bekannter Weise als Kalium-Platin-Chlorid, bezw. als Kaliumperchlorat. Die Versuche, Kalium in der Form des Kaliumnatriumkobaltinitrits ($K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$) auszuscheiden und durch Titration des Nitrits mit Kaliumpermanganat eine massanalytische Bestimmung des Kaliums durchzuführen, gehen auf die Arbeiten von ADIE und WOOD (1900) und DRUSHEL (1908) zurück. Die umfassendsten Untersuchungen über die Anwendbarkeit des erwähnten Prinzips bei der quantitativen Kalibestimmung verdanken wir MITSCHERLICH und seinen Mitarbeitern (1912), welche ein Verfahren zur Bestimmung des Kaliums in stark verdünnten Kalilösungen entwickelt haben. Aus den Untersuchungen von MITSCHERLICH ergibt sich, dass der Kaligehalt des Kaliumnatriumko-

baltinitritsalzes eine Funktion der Konzentration des Fällungsreagenses ist. Verwendet man etwa 8 bis 40 mal so viel Fällungsreagens, wie für die Verbindung des Kalis verbraucht wird, ist die Zusammensetzung des Niederschlages unter bestimmten Umständen konstant. CHRISTENSEN und FEILBERG (1921) haben in ihren umfangreichen Untersuchungen nachgewiesen, dass der Kaligehalt des Kaliumnatriumkobaltinitrites auch von der Natriumionenkonzentration der zu fällenden Lösung abhängt. Um den Na-Gehalt möglichst konstant halten zu können, empfehlen CRISTENSEN und FEILBERG eine Zugabe von konz. Natriumchloridlösung. Die Fällung soll nach CHRISTENSEN und FEILBERG wie auch nach MITSCHERLICH so ausgeführt werden, dass die Lösung mit dem Fällungsreagens bei 80—90° C langsam (in 2—3 Stunden) zur völligen Trockne angedampft wird. Wegen der Abdampfung wird die Konzentration der Natriumionen sowie diejenige des Fällungsreagenses bei jeder Analyse möglichst gross und konstant. MILNE (1929) hat neulich mit einer ähnlichen Methode, wie diejenige von CHRISTENSEN, sehr gute Resultate bei der Analyse wässriger Bodenauszüge erhalten.

Wir haben auch versucht, das Kali in stark schwefelsäurehaltigen Lösungen mit Hilfe dieser Methode von CHRISTENSEN zu bestimmen. Die Schwefelsäure wurde zuerst mit kalifreier Natronlauge genau neutralisiert, die Fällungsreagenz zugegeben und langsam bis zur Trockne abgedampft. Es ergab sich, dass der Niederschlag nach dieser Arbeitsmethode so feinkörnig wurde, dass es uns nicht gelungen ist denselben quantitativ auf den Filter zu sammeln. Auch ist die Neutralisierung der Schwefelsäure sehr genau durchzuführen, weil im Gegenwart auch von kleiner Mengen überschüssiger Lauge oder Säure der Niederschlag während der Abdampfung sich zersetzt. Deswegen haben wir uns bemüht zu untersuchen, ob Ausfällen bei Zimmertemperatur — wobei grobkristallinische und leicht filtriertbare Niederschläge entstehen — und bei Aufrechthaltung bestimmter Konzentrationsverhältnissen auch Niederschläge von bestimmtem Kaligehalt entstehen. BOWSER (1912) und ZALESKI (1913) haben zwar schon früher die Fällung bei Zimmertemperatur empfohlen, aber nach den Untersuchungen von MITSCHERLICH und FISCHER (1912, S. 81) sowie CHRISTENSEN und FEILBERG (1921) erhält man nach der Arbeitsweise der zuerst erwähnten Autoren nicht zuverlässige Resultate. Einige Versuchsserien von CHRISTENSEN und FEILBERG (S. 40—42) deuten jedoch deutlich darauf hin, dass ein Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlag mit konstantem Kaligehalt auch bei Zimmertemperatur erzielt werden kann, falls die Natriumkonzentration der Lösung (nach Zusatz von Natrium-

chlorid bis zur Sättigung) und die Menge des Fällungsreagenses bei jeder Analyse gleich gross sind. In diesem Falle könnten wir nämlich das Kali unserer schwefelsäurereichen Lösungen bestimmen, falls zu der Aschelösung immer gleich viel kalifreier Natronlauge zugegeben, die überschüssige Menge derselben mit Schwefelsäure neutralisiert, und die danach immer auf gleiches Volumen verdünnte Flüssigkeit mit der gleichen Reagensmenge gefällt würde. Aus unseren Untersuchungen ergab sich jedoch, dass ein solches Verfahren nicht zu befriedigenden Resultaten führen kann, weil ja der Kaligehalt des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages nicht nur von der Natriumionenkonzentration und der Menge des Fällungsreagenses sondern auch von anderen Faktoren, die nicht immer konstant gehalten werden können, abhängig ist. Von solchen Faktoren sind zu erwähnen die Fällungstemperatur, der Kaligehalt und die Reaktion der Lösung, die Zusammensetzung der Kobaltinitritlösung und wahrscheinlich auch die Durchführung der Fällung selbst.

Bei unseren Untersuchungen haben wir die Menge des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages nicht, wie MITSCHERLICH und CHRISTENSEN, massanalytisch durch Titration mit Permanganatlösung bestimmt, sondern direkt gewogen. Bei der Titration können nähmlich leicht grosse Fehler entstehen, die auf die Selbstzersetzung des Permanganats während der zu der Oxydation des Niederschlages erforderlichen Erhitzung zurückzuführen ist. Mehrere Forscher haben schon betont, dass der Niederschlag ebensogut gewogen als titriert werden kann. Nach HAMID (1926) trocknet man bei 100° und nach CLERFEYT (1922) bei 120° bis zur Gewichtskonstanz. Wir haben bei 120° getrocknet.

Aus den Zahlen der folgenden Tabelle 6 ergibt sich, wie der Kaligehalt des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages von der Fällungstemperatur abhängt. Zwischen 2° und 30° ist der Kaligehalt des Niederschlages innerhalb der Fehlergrenzen derselbe. Bei 50° gefällt enthält der Niederschlag schon deutlich mehr Kali als nach Fällung bei Zimmertemperatur. Bei noch höheren Temperaturen wird die Fällung unvollständig. Die durch Verbrennung mit Schwefelsäure hergestellte Lösung muss man mithin nach der Neutralisierung mit Natronlauge bis Zimmertemperatur erkalten lassen und erst dann darf das Kali mit Natriumkobaltinitritreagens gefällt werden.

Die Zahlen der Tabelle 7 zeigen, dass der Kaligehalt des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages auch von der Kaliumkonzentration der zu fällenden Lösung abhängt. Es wurden bei diesen Versuchsreihen zwei Kalireagensmengen zugegeben. Bei Anwendung der

Tabelle 6.

Abhängigkeit des Kaligehaltes des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages von der Fällungstemperatur.

10 cm^3 0.102 n. KCl + 5 cm^3 1-mol. Zitronensäure (vergl. S. 29) + 10 cm^3 8-n NaOH wurden mit Schwefelsäure bis pH = 6.3 neutralisiert, auf 50 cm^3 Verdünnt und mit 10 cm^3 Natriumkobaltinitritlösung (vergl. S. 27) bei verschiedenen Temperaturen rasch gefällt.

Fällungstemperatur	Gewicht des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages mg	Gehalt des Niederschlages an K_2O %
2°	249.8	18.99
2°	256.5	
15°	252.5	19.15
15°	249.3	
30°	253.4	18.90
30°	255.5	
50°	242.5	20.27
50°	242.9	
70°	73.5	Fällung unvollständig
70°	72.8	

Tabelle 7.

Abhängigkeit des Kaligehaltes des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages von der Kaliumionenkonzentration in der zu fällenden Lösung.

Lösungen, welche variierende Mengen von KCl, 1 g Zitronensäure, 75 millimole NaOH enthielten, wurden mit Schwefelsäure bis zur Reaktion pH = 6.3 neutralisiert, mit H_2O bis 50 cm^3 aufgefüllt und mit 10 resp. 20 cm^3 Natriumkobaltinitritlösung (vergl. S. 27) bei Zimmertemperatur rasch gefällt.

Vorhandene Menge von K_2O mg	10 cm^3 Natriumkobaltinitritlösung: Gewicht des Niederschlages mg	10 cm^3 Natriumkobaltinitritlösung: Kaligehalt des Niederschlages %	20 cm^3 Natriumkobaltinitritlösung: Gewicht des Niederschlages mg	20 cm^3 Natriumkobaltinitritlösung: Kaligehalt des Niederschlages %
11.97	59.6	19.90	65.5	18.19
11.97	60.7		66.1	
23.94	122.8	19.56	129.9	18.36
23.94	122.0		130.5	
47.88	247.9	19.24	256.0	18.81
47.88	247.7		252.9	
95.76	482.1	19.72	502.0	19.22
95.76	489.3		495.2	

grösseren Reagensmenge (20 cm³) steigt der Kaligehalt des Niederschlages, wenn die Kaliumkonzentration der zu fällenden Lösung grösser wird. Mit der kleineren Reagenzmenge aber zeigt der Kaligehalt des Niederschlages ein Minimum bei einer Kalimenge von ca. 50 mg in der Lösung und steigt, wenn die Kalimenge kleiner oder grösser wird. Auch ergibt sich aus den Zahlen dieser Tabelle, dass der Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlag etwa von ½ bis 1 ½ Prozent mehr Kali bei Anwendung der kleineren Kalireagensmenge im Vergleich zur grösseren Reagensmenge enthält. Dieser Umstand lässt sich darauf zurückzuführen, dass unseres Kalireagens sehr viel Natriumionen (Natriumnitrit) enthält und dass mithin bei Anwendung grösserer Reagensmengen auch die Natriumkonzentration im Fällungsgemisch erhöht wird. Auch die kleinere zugegebene Reagensmenge war etwa 3 bis 24 mal grösser als die zur Verbindung des Kalis erforderliche Menge.

In einer Versuchsreihe haben wir auch die Einwirkung der Konzentration des Na_2SO_4 untersucht. Aus den Zahlen der Tabelle 8 ergibt sich, wie das Gewicht des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages mit der Natriumsulfatkonzentration sich verändert. Kleine Natriumsulfatgaben scheinen im Vergleich zur Lösung ohne Na_2SO_4 das Gewicht des Niederschlages etwas herabzusetzen. Im allgemeinen wird das Gewicht des Niederschlages jedoch um so grösser je mehr Natriumsulfat in gleicher Volumen zugegen ist. Da das Gewicht des Niederschlages von der Na-Konzentration abhängig ist, so muss immer Rücksicht darauf aufgenommen werden, dass die zu untersuchenden

Tabelle 8.

Abhängigkeit des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages von der Natriumsulfatkonzentration der zu fällenden Lösung.

50 cm³ der Lösung, die 1.02 Millimole KCl, 1 g Zitronensäure, variierende Mengen von Natriumhydroxyd und Schwefelsäure bis zur Reaktion pH = 6.3 enthielt, wurden mit 10 cm³ Reagens (S. 27) gefällt.

Natriumsulfat in der Lösung in Millimole	Gewicht des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages mg
0	250.2
0	246.7
20	238.6
20	242.2
40	254.0
40	253.1
60	256.6
60	257.6

Lösungen vor der Fällung mit Natriumkobaltinitritlösung auf genau das gleiche Volumen verdünnt sind. Ist dies nicht der Fall, so variiert das Gewicht des Niederschlages je nach der Verdünnung, wie aus den Zahlen der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

Volumen der Lösung, die 40 Millimole Na_2SO_4 und 1,02 Millimole KCl enthielt, vor der Fällung	Gewicht des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages
40 ccm	257.8 mg
40 »	260.6 »
50 »	256.9 »
50 »	256.1 »
60 »	253.5 »
60 »	255.5 »

Von der Art des zur Fällung verwendeten Reagenses häng ferner die Niederschlagsbildung ab. Die beste und quantitativste Ausfällung erhielten wir mit dem folgenderweise hergestellten Reagens: 100 g Kobaltonitrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) und 100 g Natriumnitrit wurden in 400 cm^3 Wasser gelöst und 400 cm^3 2-n. Salpetersäure langsam in kleinen Portionen zugegeben. Danach werden noch 400 g Natriumnitrit zugesetzt. Nach ca. 24 Stunden wird durch ein dichtes Filter (wie bei der Kalibestimmung) filtriert. Das Filtrat ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

Auch von der Reaktion hängt die quantitative Fällung des Kalis mit Natriumkobaltinitritreagens ab. Am besten wird das Kali bei neutraler oder nahezu neutraler Reaktion gefällt. Deswegen haben wir unsere schwefelsäurehaltige Lösungen immer zu der gleichen Reaktion, pH = 6.3, unter Anwendung von Bromthymolblau als Indikator (beginnende schwache Grünfärbung), neutralisiert.

Da der Kaligehalt des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages sehr stark von mehreren, manchmal auch schwer kontrollierbaren Faktoren abhängt, ist die Anwendung der Kobaltinitritmethode zur direkten Kalibestimmung schwefelsaurer Lösungen nicht besonders zu empfehlen, und deswegen haben wir diese Methode nur zur Befreiung der Lösungen von den bei Perchlorsäuremethode störenden Sulfaten und Phosphaten benutzt. Wir haben mithin das Kali zuerst in der sulfathaltigen Lösung als Kaliumnatriumkobaltinitrit gefällt, den Niederschlag wieder aufgelöst und zuletzt das Kali als Kaliumperchlorat bestimmt. Diese Verfahren ist nach unseren Erfahrungen bequem und zuverlässig. Im Anfang hatten wir aber einige Schwierigkeiten zu überwinden.

Nach der Neutralisierung der schwefelsauren Lösung entsteht darin ein flockiger Aluminium- und Eisenhydroxyd- bezw. phosphat-

niederschlag, der das Filtrieren des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages erschwert. Deswegen haben wir im Anfang vor der Fällung mit der Natriumkobaltinitritlösung die Aluminium- und Eisenhydroxyde wegfiltriert. Nachher beobachteten wir aber, dass durch Zusatz von Zitronensäure die Aluminium- und Eisenionen, in komplexer Form, in der Lösung bestehen bleiben und dann nicht die Fällung des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages sowie seine Filtrierung stören. Zum Auswaschen des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages haben wir 5-prozentige Essigsäurelösung benutzt. In dieser Lösung lösen sich sehr leicht die Fremdstoffe (z. B. Kalziumphosphat), die neben dem Kaliniederschlag ausgefällt werden können. In 5-prozentiger Essigsäure löst sich der Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlag während des Filtrierens sehr wenig. In einer Versuchsreihe haben wir die gleiche Niederschlagsmenge mit verschiedenen Mengen von 5 % Essigsäurelösung ausgewaschen. Die Resultate waren folgende:

Zur Auswaschung wurde 5 %ige Essigsäure angewendet	Gewicht des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages
60 ccm	250.3 ± 1.2 mg
120 »	248.0 ± 2.8 »
200 »	248.8 ± 0.4 »
300 »	247.1 ± 1.6 »
400 »	245.2

Es ergibt sich daraus, dass pro 100 cm³ 5 %:iger Essigsäurelösung während des Auswaschens etwa 1.5 mg Kaliumnatriumkobaltinitrit, entsprechend ca. 0.3 mg K_2O, gelöst werden.

Ferner hat uns das Wiederauflösen des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages im Anfang Schwierigkeiten erboten. Zuletzt beobachteten wir, dass der Niederschlag sehr leicht von kochender 1—2 normaler Salzsäure oder Salpetersäure gelöst wird. Der Niederschlag löst sich dabei sehr rasch, wenn die Temperatur der Säure 90° C übersteigt. Ist die Temperatur aber niedriger, geht das Lösen sehr langsam vor sich. Zum Filtrieren benutzen wir Glasfiltertiegel, die nach der Auswaschung des Niederschlages zur Wiederauflösung desselben auf einmal ganz voll mit kochender (Temperatur nicht unter 98° C) 1-normaler Salzsäure gefüllt werden.

Unsere Methode in Einzelheiten ist die folgende:

Zu 50 cm³ der von Kieselsäure befreiten, schwefelsauren Lösung (vergl. S. 9), entsprechend 5 g der ursprünglichen Substanz, welche Lösung noch alle Aschenbestandteile (Kieselsäure und Sand ausgenommen) enthält, werden in einem Becherglas von 100 cm³ 4 cm³

1-molare Zitronensäure zugegeben und mit ca. 10-norm. kalifreier Natronlauge bis zur Reaktion pH = 6.3 neutralisiert. Als Indikator wird Bromthymolblau angewendet und bis zu beginnenden Grünfärbung titriert. Als Indikator neben Bromthymolblau ist die Anwendung von Phenolphtalein zu empfehlen, weil dann die überschüssige Alkalität, die wieder mit Zitronensäure abgestumpft wird, leichter sich zu beobachten lässt.

Nach dem Abkühlen der Lösung bis zur Zimmertemperatur werden 15 cm³ Kalireagens (vergl. S. 27) zugegeben, durchgemischt und nach etwa 5 Minuten wieder umgerührt. Es werden so grosse Reagensmengen angewendet, dass immer das sämtliche Kali und Ammoniak ausgefällt werden können. Wird bei der Neutralisierung der Lösung mehr als 10 cm³ 10-norm. NaOH-Lösung verbraucht, muss das Gemisch nach der Ausfällung mit Kalireagens noch mit ca. 15 cm³ H_2O verdünnt werden, um die Kristallisieren von Natriumsulfat zu verhindern. Nach 2—18 Stunden wird unter Druck durch eine Jenaer Glasfilternutsche 3 G 4 filtriert. Man verwendet immer die feinsten und dichtesten Filterplatten. Der Niederschlag wird mit ca. 15 cm³ 5-%-iger Essigsäure etwa 5 mal dekantiert um die Sulfate zu entfernen. Der Niederschlag in der Nutsche wird mit Wasser in das Becherglas zurückgespült, die Nutsche dann mit 1-normaler kochender (Temperatur nicht unter 98° C) Salzsäure auf einmal aufgefüllt. Nachdem die letzten Reste des gelben Niederschlages in der Nutsche sich gelöst haben, wird die Säure in ein Reagensglas abgesaugt, die Nutsche noch mit Wasser ausgewaschen, und die Lösung aus dem Reagensglas vollständig in das Becherglas mit dem Niederschlag ausgespült. Das Becherglas wird jetzt tief ins Wasserbad eingesteckt und bis zur Trockne verdampft. Dabei wird Rücksicht darauf genommen, dass das gelbe Salz während der Abdampfung sich vollständig zersetzt. Um die Lösung von den letzten Spuren von Schwefelsäure zu befreien gibt man 2 Tropfen gesättigte Bariumchloridlösung während der Abdampfung zu. Nach Abdampfung bis zur Trockne werden die Salze in einer kleiner Menge Wasser gelöst und zwecks Entfernung des Ammoniaks in das Becherglas 2 cm³ 1-molare kalifreie phenolphthaleinhaltige Natriumkarbonatlösung zugegeben und wieder bis zur Trockne abgedampft. Die trockenen Salze werden in Wasser gelöst und es wird beobachtet, ob die Lösung deutlich alkalisch ist. In solchem Falle ist alles Ammoniak wegverjagt. Ist die Lösung nicht alkalisch, gibt man noch etwas Natriumkarbonatlösung hinzu und lässt nochmals bis zur Trockne abdampfen.

Jetzt kann die Kalibestimmung mit der Perchlorsäuremethode in der üblichen Weise, z. B. nach Aumann (1905) ausgeführt werden.

Man gibt 20 cm³ warmes Wasser hinzu und tropft dahin ca. 8 cm³ 20 %:ige Überchlorsäure hinein. Erforderlich ist die 1½- bis 1¾-fache Menge der zur Umsetzung aller Salze nötigen Überchlorsäure. Man dampft auf dem Wasserbade so lange ein bis kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrnehmbar ist und weisse Nebel von Überchlorsäure entweichen. Der Abdampfrückstand wird nach dem Erkalten mit 15 cm³ 96 %:igem Alkohol übergossen und mit einem Glasstab sorgfältig s e h r f e i n zerrieben. Nach kurzem Absitzenlassen wird die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit durch einen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 4 oder 1 b G 4 (immer die feine Filterplatte 4 anzuwenden) filtriert. Sodann wird der Rückstand noch 2 mal mit 96 %:igem Alkohol, der 0.2 % Überchlorsäure und $KClO_4$ bis zur Sättigung enthält, zerrieben, dekantiert und endlich wird das Perchlorat in den Tiegel gebracht und mit dem gleichen $HClO_4$-und $KClO_4$-haltigen Alkohol ausgewaschen. Zuletzt spritzt man zur Verdrängung der Überchlorsäure den Niederschlag mit möglichst wenig 96 %:igem Alkohol ab und trocknet den Tiegel bei 120 bis 130° etwa ½ Stunde lang. Nach der Wägung des Tiegels mit dem Niederschlag wird das Perchlorat im Tiegel in heisses Wasser gelöst, die Lösung abgesaugt und der Tiegel gewaschen, bei 120° bis 130° getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen gibt den Gewicht des $KClO_4$. Die zweite Wägung ist erforderlich, weil der Perchloratniederschlag als Verunreinigung Spuren (bis etwa 3 mg) $BaSO_4$ enthalten kann.

Nach dieser Methode können alle schwefelsauren Aschelösungen analysiert werden. Die Gegenwart von Sulfaten, Phosphaten, Aluminium-, Eisen-, Kalzium- und Magnesiumsalzen stört die Kalibestimmung nicht. Dies ersieht man aus den Zahlen der Tabelle 9.

In diesen Versuchsreihen hat man grössere Phosphat-, Kalzium-, Magnesium-, Natrium-, Eisen- und Aluminiummengen zugefügt als in 5 g Pflanzensubstanz (d. h. die Menge, die zur Kalibestimmung angewendet wird) vorhanden sein kann. Nur darauf muss Rücksicht genommen werden, dass 50 ccm der zu fällenden Lösung wenigstens 14 mg Kali enthalten soll. Enthält die Lösung weniger Kali, muss man sie, vor der Fällung mit Natriumkobaltinitritreagens, konzentrieren.

Die bei der Kalibestimmung verwendeten Reagentien, besonders Natronlauge und Natriumkarbonat, sollen immer auf ihren Kalifreiheit in Blindversuchen geprüft werden. Es ist zweckmässig grössere Mengen von 10-n. kalifreier Natronlauge und 1-m. $NaCO_3$-Lösung auf einmal herzustellen und die Lösungen in gutparaffinierten Flaschen

Tabelle 9.

Kalibestimmung nach der Zitronensäure-Kobaltinitrit-Perchlorsäuremethode bei Gegenwart von Sulfaten, Phosphaten, Aluminium-, Eisen-, Kalzium-, Natrium- und Magnesiumsalzen.

In 50 cm³ Lösung, mit variierenden Mengen von KCl, 0.5 mmol. $Mg(NO_3)_2$, 0.5 mmol. $CaCl_2$, 1 mmol. H_3PO_4, 0.1 mmol. $AlCO_3$, 0.1 mmol. $FeCl_3$, 1 g Zitronensäure, 2 cm³ konz. H_2SO_4 und Natronlauge bis zur Reaktion pH = 6.3, wurde das Kali mit 15 cm³ Natriumkobaltinitritreagens gefällt und als Perchlorat bestimmt.

Kali gegeben mg	Kali gefunden mg
14.4	14.5 ± 0.1
24.0	24.2 ± 0.2
48.1	48.7 ± 0.6
96.1	96.0 ± 0.8
144.2	144.2 ± 0.3

aufzubewahren. In Blindversuchen nimmt man neben den Reagentien noch eine bestimmte Kalimenge, z. B. 15 mg, damit die Fällung mit Natriumkobaltinitritreagens quantitativ vor sich gehe, und bestimmt wie viel mehr Kali im Vergleich zu der gegebenen Menge gefunden werden kann. Die bei den Blindversuchen ermittelte Kalimenge muss natürlich immer abgezogen werden.

Bestimmung von Kalk.

Die Säuregemischverbrennung kann auch für die Bestimmung von Kalk in organischen Substanzen verwendet werden. Der Kalk verflüchtigt sich bei der gewöhnlichen Veraschung nicht und noch weniger bei der Säuregemischverbrennung. Über die Bestimmung des Kalkes im Rückstand nach der Säuregemischverbrennung haben wir in der Literatur keine Angaben gefunden. Für die Kalkbestimmung muss das bei der Säuregemischverbrennung sich abscheidende Kalziumsulfat in Lösung gebracht werden. Das Auflösen kann in folgender Weise ausgeführt werden: Die nach der Säuregemischbehandlung verdünnte und gekochte Lösung (vergl. S. 9) wird nach dem Erkalten in einer Messflasche vorsichtig dekantiert, der unlösliche Rückstand mit verdünnter (etwa 1/10 normaler) Salpetersäure ge-

kocht, absitzen gelassen, in die Messflasche dekantiert und dann wieder mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Nach 1—3 maliger Behandlung mit Salpetersäure geht gewöhnlich alles Kalziumsulfat in Lösung. Die Messflasche wird mit Wasser bis auf die Marke gefüllt und Rücksicht darauf genommen, dass alles Kalziumsulfat in Lösung bleibt. Um die Löslichkeit des Kalziumsulfates in schwefelsauren Lösungen unter gleichen Umständen wie bei der Analyse der Pflanzensubstanzen zu bestimmen, wurden 12.5 millimole $CaCl_2$ mit verschiedenen Mengen konz. Schwefelsäure bis zur Verjagung der HCl erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 100 cm³ H_2O verdünnt, 5 Minuten gekocht, nochmals zu verschiedenen Volumina mit H_2O verdünnt, zur Beförderung des Lösens geschüttelt und nach der Gesättigung der CaO-Gehalt der Lösung bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Zusammenstellung gegeben.

H_2SO_4-Konzentration in Normalitäten		(0.000)	0.135	0.302	0.608	1.292	2.030	2.720	5.575
CaO-Gehalt der Lösung bei 16.8° C in mg pro 100 cm³	a	(82.4)	96.6	103.5	125.2	134.4	129.8	118.9	56.9
	b	—	96.6	103.8	126.1	134.4	129.8	119.5	56.9

Die theoretischen Grundlagen über die Löslichkeit des $CaSO_4$ in schwefelsauren Lösungen wollen wir in dieser Arbeit nicht erörtern. Aus den obenstehenden Zahlen ist für unsere Zwecke ersichtlich, dass die Löslichkeit des CaO in verdünnten schwefelsauren Lösungen grösser als in Wasser ist. Ferner kann man nun berechnen, dass der aus 25 g organischer Substanz nach Säuregemischverbrennung zurückbleibende Rückstand auf 250 cm³ bei einem Gehalt der ursprünglichen Substanz von 0—10 ‰ CaO und auf 500 cm³ bei CaO-Gehalt von 10—20 ‰ u. s. w. aufgelöst werden muss.

Zuerst bestimmten wir in schwefelsaurer Lösung den Kalk als Kalziumsulfat ähnlich wie Holleman (1892) in Phosphaten. Zu 80 cm³ der Lösung (entsprechend 4—8 g ursprünglicher Substanz) wurden 10 cm³ gesättigte Ammoniumoxalatlösung zugegeben. Die Lösung wurde erwärmt und mit Ammoniak bis zur Reaktion pH = 5 bis 6 (bis zur Gelbfärbung unter Anwendung von einem Gemisch von Methylorange und Bromthymolblau als Indikator) neutralisiert. Nach 4—20 Stunden wurde filtriert, das Ca-Oxalat mit Wasser gewaschen, und nachher in 25 cm³ verdünnte Salzsäure gelöst, 10 cm³ Schwefelsäure (1 : 5) und 150 cm³ 96 % Alkohol zugefügt, nach ca. 3—20 Stunden filtriert und der Kalk als Kalziumsulfat gewogen. Wir haben auch versucht, das Kalziumoxalat schon direkt nach der ersten Fällung mit Kaliumpermanganatlösung zu titrieren. Die titrimetrisch ermittelten Kalkgehalte waren oft etwas, jedoch ver-

hältnismässig wenig, kleiner, als die gravimetrisch bestimmten. Dies ersieht man z. B. aus den Zahlen der folgenden Zusammenstellung:

Probe		CaO ‰ titrimetrisch ermittelt	CaO ‰ gravimetrisch ermittelt
Haferstroh	796	3.98	3.98
	798	3.64	3.66
	806	4.12	4.29
	807	4.28	4.39
	808	4.13	4.30
	809	4.09	4.05
	810	3.11	3.37
	812	3.72	3.76
	813	4.26	4.26

Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, wurden noch einige Versuchsreihen ausgeführt zur Bestimmung des Kalziums in schwefelsaurer Lösung, bei Gegenwart aller in Pflanzenaschen vorkommenden Bestandteile, also Aluminium-, Eisen- und Magnesiumsalze und Phosphate in verhältnismässig reichlichen Mengen. In einer ersten Versuchsserie wurde der Kalk mit reichlich Ammoniumoxalat gefällt und der Niederschlag mit Kaliumpermanganat titriert. In einer zweiten bestimmte man den Kalk ganz ähnlich wie in der ersten Versuchsreihe, nur wurde zu der Lösung etwas Zitronensäure zugegeben, um die mögliche Fällung des Eisens und des Aluminiums als Oxalate zu verhindern. In einer dritten Versuchsreihe hat man den Kalk zuerst wie in der beiden anderen Versuchsreihen als Oxalat gefällt, den Niederschlag nach Auflösung in Salzsäure nochmals als Oxalat ausgefällt und den Kalk im Niederschlag mit Kaliumpermanganatlösung titriert. Durch die zweimalige Fällung wollten wir den Kalziumoxalatniederschlag von Verunreinigungen befreien. Die Resultate sind aus der Tabelle 10 ersichtlich.

Aus den Zahlen dieser Tabelle ergibt sich:

1. Ein Zusatz von Zitronensäure hat keinen Einfluss auf die Menge des Oxalatniederschlages. Bei Gegenwart von Zitronensäure wurde ebensoviel Kalk gefunden wie ohne Zusatz derselben. Bei Überschuss von Ammoniumoxalat und bei der Reaktion pH 5 bis 6 werden Eisen und Aluminium nicht als Oxalate gefällt.

2. Nach zweimaliger Fällung des Kalziumoxalates wurden richtige Resultate auch titrimetrisch erhalten. Die oben beschriebene Arbeitsweise können wir mithin für die Kalkbestimmung in stark

schwefelsäurehaltiger Lösungen empfehlen. Die Gegenwart von Aluminium-, Eisen- und Magnesiumsalzen sowie von Phosphaten in solchen Mengen, wie sie in Pflanzensubstanzen vorkommen, stören diese Kalkbestimmung nicht. Den Kalk kann man mit dieser Methode auch in sehr verdünnten Lösungen, die nur etwa 8 mg CaO pro 100 cm^3 enthalten, bestimmen. Die Menge der vorhandenen Schwefelsäure hat keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Kalkbestimmung.

3. Beim Titrieren nur einmal gefällter Kalziumoxalatniederschläge wurden durchschnittlich nur 98.6 Prozente des vorhandenen Kalkes gefunden. Daraus ergibt sich, dass der sämtliche Kalk nicht als Oxalat sondern ein Teil derselben in anderer Form gefällt wurde. Aus den näheren Untersuchungen ergab sich, dass der einmal gefällte Kalziumoxalatniederschlag gut nachweisbare Mengen von Phosphorsäure enthält. In einer Versuchsreihe enthielt eine 630 mg CaO entsprechende Menge des in vorgeschriebenen Verhältnissen gefällten (vergl. Tabelle 10) Kalziumoxalatniederschlages 1.4 mg P_2O_5. Dieser P_2O_5-Gehalt verändert sich offenbar mit der Reaktion des Fällungsgemisches und ist wahrscheinlich kleiner bei pH = 5 als bei pH = 6. Ein Teil des Kalkes wird mithin bei der Ausfällung aus phosphorsäurehaltiger Lösung mit Ammoniumoxalat als Kalziumphosphat gefällt und der Titration entzogen. Bei der zweiten Fällung ist kein Schwefelsäure und nur sehr wenig Phosphorsäure vorhanden, und der Kalk wird dann praktisch quantitativ als Oxalat gefällt und mithin gibt auch die Titration des Niederschlages richtige Werte.

Tabelle 10.

Titrimetrische Bestimmung des Kalkes nach ein- resp. zweimaliger Fällung als Oxalat in Lösungen, die Sulfate, Phosphate, Eisen-, Aluminium- und Magnesiumsalze enthalten.

Einem Gemisch, der variierende Mengen von $CaCl_2$, 0.5 Millimole $Mg(NO_3)_2$, 1 Millimol H_3PO_4, 0.1 Millimole $AlCl_3$ und 0.1 Millimole $FeCl_3$, 2 cm^3 resp. 4 cm^3 konz. H_2SO_4 und 0 resp. 1 g Zitronensäure enthielt, wurden 10 cm^3 gesättigter Ammoniumoxalatlösung zugegeben, und im Wasserbade mit Ammoniak bis auf die Reaktion pH = 5 bis 6 neutralisiert (Gelbfärbung mit Methylorange + Bromthymolblau als Indikator). Nach ca. 18 Stunden wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und mit $KMnO_4$-Lösung titriert. Ein Teil der Niederschläge wurde in Salzsäure gelöst und nochmals gefällt, nach 18 Stunden filtriert, gewaschen und titriert.

Volumen der Lösung vor der Fällung cm³	Konz. Schwefelsäure in der Lösung cm³	0,03662 n $KMnO_4$-Lösung bei der Titration verbraucht cm³	Durchschnittlich CaO gefunden mg	CaO gegeben mg	CaO gefunden weniger (—) oder mehr (+) als gegeben %
Einmalige Fällung ohne Zusatz von Zitronensäure					
100	4	8.0	8.32	8.51	—2.3
50	4	8.2			
100	4	16.32	16.86	17.03	—1.0
50	4	16.50			
100	2	32.75	33.68	34.06	—1.1
50	2	32.80			
100	2	65.3	66.95	68.12	—1.7
50	2	65.1			
Einmalige Fällung bei Anwesenheit von Zitronensäure					
100	4	8.15	8.37	8.51	—1.6
50	4	8.15			
100	4	16.30	16.80	17.03	—1.4
50	4	16.40			
100	2	33.00	33.90	34.06	—0.5
50	2	33.00			
100	2	65.50	67.38	68.12	—1.1
50	2	65.65			
Zweimalige Fällung ohne Zusatz von Zitronensäure					
100	4	8.05	8.46	8.51	—0.5
50	4	8.40			
100	4	16.55	17.09	17.03	+0.4
50	4	16.70			
100	2	32.8	34.01	34.06	—0.1
50	2	33.4			
100	2	66.0	68.01	68.12	—0.1
50	2	66.4			

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wird eine Reihe von Untersuchungsresultate über die Bestimmung von Kieselsäure, Phosphorsäure, Kali und Kalk in organischen Substanzen gegeben und die Methode beschrieben, die in der Abteilung für Agrikulturchemie und -Physik der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in Finnland zur Anwendung gekommen

ist. Sowohl die Vorbehandlung der Proben, d. h. die Verbrennung der organischen Substanzen, als auch die Bestimmung der obenerwähnten Aschenbestandteile wird behandelt.

Zur Verbrennung geeignet sich am besten die sog. »nasse Verbrennung», wobei grosse Substanzmengen in einem Säuregemisch rasch und als Serienarbeit zerstört werden. Es wird in Einzelheiten beschrieben, wie diese Säuregemisch-Verbrennung durchzuführen ist und wie die Anwendung übergrosser Säuremengen, die die nachherige Analyse der Aschenbestandteile erschwierigen, sich vermeiden lässt.

Die Kieselsäure, die schon während der Säuregemisch-Behandlung, d. h. während Erhitzung mit konz. Schwefelsäure, unlöslich gemacht wird, lässt sich sehr leicht in dem Verbrennungsrückstand bestimmen. Bei der Untersuchung einiger Proben von Haferkörner, Haferstroh und Heu ergab sich, dass die Kieselsäure durch die Säuregemisch-Verbrennung vollständiger unlöslich gemacht worden ist, als bei Salzsäurebehandlung nach der gewöhnlichen Veraschung.

Der Phosphor verflüchtigt sich nicht während der beschriebenen Säuregemisch-Verbrennung, wogegen bei gewöhnlicher Veraschung bekanntlich die Verflüchtigung des Phosphors zu befürchten ist. Wie allgemein bekannt, können die Verluste an Phosphorsäure während der Veraschung durch Zusatz von basischen Stoffen reduziert werden. In einer Versuchsreihe wurde der Phosphorsäuregehalt einiger Samen-, Stroh-, Heu- und Stallmistproben nach der trockenen Veraschung unter Zusatz von Natriumkarbonat nahezu gleich gross gefunden wie nach der beschriebenen Säuregemischverbrennung.

Die Phosphorsäure lässt sich in der stark schwefelsauren Lösung nach der nassen Verbrennung genau bestimmen, wenn Rücksicht darauf genommen wird, dass die Vollständigkeit der Fällung und die Zusammensetzung des Niederschlages bei der Fällung von Phosphorsäure mit Molybdatreagens von mehreren Faktoren wie z. B. von der Schwefelsäure-, Ammoniummolybdat- und Ammoniumsulfatkonzentration des Fällungsgemisches abhängig ist.

In der schwefelsäurehaltigen Lösung wird die Phosphorsäure mit dem Molybdatreagens unvollständig oder ev. gar nicht gefällt, wenn die Konzentration der Schwefelsäure einen bestimmten Grenzwert übersteigt. Dieser Grenzwert ist auch von der verwendeten Molybdatmenge abhängig. Bei kleinen Molybdatmengen wird die Fällung unvollständig auch wenn sehr wenig Schwefelsäure zugegeben wird. Bei Anwendung von grosser Molybdatmengen ist die Fällung vollständig und der P_2O_5-Gehalt des Niederschlages konstant, auch wenn die Schwefelsäurekonzentration im Gemisch nach der Fällung von 0 bis 0.9 Mol pro Liter wechselt. Es werden Zahlen über die

Abhängigkeit der Fällung von dem Molybdat- und Schwefelsäuregehalt gegeben. Für die Bestimmung von Phosphorsäure in schwefelsauren Lösungen der Aschenbestandteile eignet sich am besten die Methode von LORENZ, die für unsere Zwecke etwas modifiziert wurde. Die von uns ausgearbeitete Methode wird in ihren Einzelheiten beschrieben.

Betr. die Bestimmung von Kali sei folgendes erwähnt. Die Untersuchung von einigen Haferstroh-, Haferkörner- und Heuproben ergab, dass auch bei sehr vorsichtiger gewöhnlicher Veraschung etwa 4 bis 12 % des Kalis verloren gehen können. Bei der Säuregemischverbrennung sind dagegen keine Kaliverluste zu befürchten.

Zur Bestimmung des Kalis in schwefelsauren Aschelösungen wurden zuerst Untersuchungen über die Fällung des Kalis mit Natriumkobaltinitritreagens ausgeführt. Es ergab sich, dass die Vollständigkeit der Ausfällung und der Kali-Gehalt des Niederschlages u. a. von der Natrium- und Kaliumkonzentration der Lösung, von der Zusammensetzung und Menge der Natriumkobaltinitritlösung, von der Reaktion der Lösung und von der Fällungstemperatur abhängig sind.

Da somit der Kaligehalt des Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlages sehr stark von mehreren, manchmal auch schwer kontrollierbaren Faktoren abhängt, ist die Anwendung der Kobaltinitritmethode zur direkten Kalibestimmung bei Lösungen vorliegender Art nicht besonders zu empfehlen und deswegen haben wir diese Methode nur zur Befreiung der Lösungen von den bei der Perchlorsäuremethode störenden Sulfaten und Phosphaten benutzt. Das Kali wird in den sulfathaltigen Lösungen zuerst als Kaliumnatriumkobaltinitrit gefällt, der Niederschlag wieder aufgelöst und das Kali zuletzt als Kaliumperchlorat bestimmt. Es wird in Einzelheiten eine Methode beschrieben, nach welcher das Kali in schwefelsauren Lösungen der Aschenbestandteile genau und bequem bestimmt werden kann.

Zur Bestimmung des Kalkes im Rückstand nach der Säuregemischverbrennung soll das Kalziumsulfat zuerst in Lösung gebracht werden. In dieser schwefelsauren Lösung kann der Kalk entweder gravimetrisch oder massanalytisch bestimmt werden. Bei der gravimetrischen Bestimmung wird der Kalk zuerst mit Oxalat gefällt, der Niederschlag in HCl aufgelöst, mit H_2SO_4 und Alkohol versetzt und das gefällte Kalziumsulfat wie üblich gewogen. Bei der massanalytischen Bestimmung aus der schwefelsauren Lösung wird der Kalk zuerst bei bestimmter Reaktion ($pH = 5$ bis 6) mit einer reichlichen Menge Oxalat ausgefällt, der Niederschlag wieder aufgelöst und nochmals mit Oxalat ausgefällt und mit Kaliumpermanganatlösung

titriert. Beim Titrieren von nur einmal gefällten Kalziumoxalatniederschläge wurden durchschnittlich ca. 98 bis 99 % von der gesamten vorhandenen Kalkmenge gefunden. Aus schwefelsäure- und phosphorsäurehaltiger Lösung gefällt enthält der Kalziumoxalatniederschlag Kalk auch in anderer Form (Phosphat). Erst nach zweimaliger Fällung wird der Kalziumoxalatniederschlag so rein, dass beim Titrieren richtige Werte gefunden werden.

ZITIERTE LITERATUR.

ADIE, R. H. und WOOD, TH. B. **1900** — A new method of Estimating Potassium (Journ. of the Chem. Society **77**, p. 1076—1080).

AUMANN **1905** — Die Bestimmung des Kalis mittels Überchlorsäure (Landw. Versuchsstat. **62**, p. 213—218).

BRETEAU, PIERRE **1912** — Zur Zerstörung der organischen Substanz beim Nachweis von Metallgiften (Ref.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **51**, p. 78).

BOWSER, L. T. **1912** — Die massanalytische Bestimmung des Kaliums in kleinen Mengen (Chem. Ztg. Rep. N:o 5—6, p. 21).

CARPIAUX, EMIL **1913** — Über die Zersetzung grosser Mengen organischer Substanzen nach dem Kjeldahlverfahren (Bull. soc. chim. Belgique **27**, p. 333; Ref.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **57**, p. 467).

CHRISTENSEN, HARALD R. und FEILBERG, NIELS **1921** — Über die Bestimmung von Kalium in Erde und Düngemitteln (Landw. Versuchsstat., **97**, p. 27—56).

CLERFEYT, E. **1922** — Bestimmung des Kaliums durch Fällung mit Kobaltinatriumnitrit (Bull. soc. chim. Belgique **31**, p. 417— ; Ref.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **78**, p. 82).

DRUSHEL, W. A. **1908** — Die Anwendung der Kobaltinitritmethode zur Bestimmung des Kaliums in Böden (Zeitschr. f. anorganische Chem. **59**, p. 97—101).

FLEURENT, EMILE und LEVY, L. **1912** — Über den Mechanismus des teilweisen Verschwindens des Phosphors beim Veraschen organischer Substanzen (Ann. Chim. anal. **16**, p. 125, 179; Ref.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **51**, p. 509).

FRIEDHEIM, CARL und PINAGEL, ALFRED **1905** — Notiz über die angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxyds im Momente seiner Abscheidung durch starke Säuren (Zeitschr. f. anorganische Chem. **45**, p. 410—411).

GIBSON, R. B. und ESTES, S — (Journ. biol. chem. **6**, p. 349).

GILBERT, **1898** — Die Bestimmung des Kaliums nach quantitativer Abscheidung desselben als Kaliumnatriumkobaltinitrit. Dissertation. Tübingen. (Ref.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **38**, p. 184—188.)

GLIKIN, W. **1908** — Über den Eisengehalt der Fette, Lipoide und Wachsarten (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **41**, p. 910—915).

GRIGORJEW, A. **1906** — Zur Zerstörung der organischen Substanz bei dem Nachweis von Metallgiften in gerichtlichen Fällen (Ref.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, p. 143).

HAMID, M. A. **1926** — Die Bestimmung des Kaliums bei Gegenwart und Abwesenheit von Sulfaten (Analyst **50**, p. 450— ; Ref.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **72**, p. 51—52).

HAUSSDING, F. **1914** — Zur Frage der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen nach der v. LORENZschen Methode (Landw. Jahrbücher **46**, p. 327—338).

HOLLEMAN, A. F. 1892 — Methode zur Kalkbestimmung in Thomasphosphaten (Chem. Ztg. **16,** p. 1471—1472).

JÄRVINEN, K. K. 1927 — Zur Bestimmung des Schwefels in Erzen (Zeitschr. f. analyt. Chem. **72,** p. 81—100).

KASERER, H. und GREISENEGGER, I. K. 1910 — Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in Böden und Ernteprodukten (Zeitschr. f. landw. Versuchswesen Oesterr. **13,** p. 795—802).

KEHRMANN, F. 1904 — Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren (Zeitschr. f. anorganische Chem. **39,** p. 98—107).

KÖNIG, J. 1923 — Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe, 5. Auflage, Band I, Berlin 1923.

DE KONINCK, L. L. 1881 — Neue Reaktion auf Kali (Zeitschr. f. analyt. Chem. **20,** p. 390—391).

v. LEPPER, W. 1930 — Zur Phosphorsäurebestimmung in organischen Substanzen insbesondere in Futtermitteln (Landw. Versuchsstat. **111,** p. 159—161).

LINZEL, W. 1929 — (Handbuch der Ernährung und des Stoffwechsels der landwirtschaftlichen Nutztiere, Herausgegeben von ERNST MANGOLD, Bd. I, Berlin).

LOMHOLT, S. und CHRISTIANSEN, J. A. 1913 — Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in organischer Substanz (Biochem. Zeitschr. **55,** p. 216—223).

v. LORENZ, N. 1901 — Phosphorsäurebestimmung in Dünger, Boden und Asche durch direkte Wägung des Ammonium-Phosphormolybdates (Landw. Versuchsstat. **55,** p. 183—220).

MACH 1930 — (Landw. Versuchsstat. **110,** p. 216—217).

MANGOLD, ERNST 1929 — Handbuch der Ernährung und des Stoffwechsels der landwirtschaftlichen Nutztiere, Bd. I, Berlin 1929.

MENDE, H. 1925 — Bestimmung von Kieselsäure im Flussspat durch Behandlung mit Schwefelsäure (Chem. Ztg. **49,** p. 921).

MIGAULT, WILHELM 1910 — Nasse Verbrennungen mittels Caro'sche Säure (Chem. Ztg. **34,** p. 337).

MILNE, G. 1929 — The cobaltinitrite (volumetric) method of estimating potassium in soil-extracts (Journ. agric. science **19,** p. 541—552).

MITSCHERLICH, E. A., CELICHOWSKI, K. und FISCHER, H. 1912 — Eine quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Kalium (Landw. Versuchsstat. **76,** p. 139,—155).

MITSCHERLICH E. A. und FISCHER, H. 1912 — Zur Kalianalyse (Landw. Versuchsstat. **78,** p. 75—86).

NEUBAUER, H. 1904 — Die Bestimmung der Alkalien, insbesondere in Pflanzensubstanzen (Zeitschr. f. analyt. Chem. **43,** p. 14—36).

NEUBAUER, H. 1906 — Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung von Phosphorsäure, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in salzsauren Bodenauszügen (Landw. Versuchsstat. **63,** p. 141—149).

NEUBAUER, H. und LÜCKER, F. 1912 — Über die v. LORENZ'sche Methode der Phosphorsäurebestimmung (Zeitschr. f. analyt. Chem. **51,** p. 161—175).

NEUBAUER, H. 1930 — (Landw. Versuchsstat. **110,** p. 215).

NEUMANN, A. 1903 — Für die quantitative Untersuchung der Aschen (Ref.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **42,** p. 791).

Ottow, W. M. **1914** — Zur Zerstörung der organischen Substanz (Ref.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **53**, p. 341—342).

v. Plücher, W. **1909** — (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **17**, p. 446).

Scheffer, F. **1927** — Zur Titration des nach N. von Lorensz gefällten Ammoniumphosphormolybdatniederschlages mit Natronlauge unter Zusatz von Formaldehyd (Landw. Versuchsstat., **105**, p. 335—343).

Schenke, V. **1906** — Nachschrift zu dem Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Zitratmethode (Landw. Versuchsstat., **64**, p. 87—91).

Schulze, B. **1883** — Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Anwesenheit grosser Mengen von Chloralkalien (Landw. Versuchsstat. **28**, p. 161—165).

Shuttleworth, A. E. **1899** — Eine neue Methode der Aschenbestimmung. Dissertation. Göttingen, **1899**, p. 1—48.

Stutzer, A. **1908** — Untersuchungen über den Gehalt vegetabilischer Stoffe an Stickstoff, Phosphor und Schwefel in organischer Bindung (Biochem. Zeitschr. **7**, p. 471—487).

Stutzer, A. und Haupt, W. **1915** — Die Bestimmung der Phosphorsäure in vegetabilischen Stoffen, namentlich in Ernteprodukten, und in Phosphaten (Journ. f. Landw. **63**, p. 46—49).

Stutzer, A. **1919** — Die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat (Landw. Versuchsstat., **94**, p. 251—264).

Tollens, B. **1899** — Methode und Apparat zur Veraschung pflanzlicher und tierischer Stoffe von Dr. A. E. Schuttleworth (Journ. f. Landw. **47**, p. 173—200).

Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche:

Beschlüsse des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche, betreffend die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln und Saatwaren Landw. Versuchsstationen **60**, 371—382 (1904).

Verhandlungen des Verbandes:

Landw. Versuchsstationen	**89**,	313—408	(1917).
» »	**99**,	97	(1922).
» »	**107**,	222	(1928).
» »	**109**,	13	(1929).
» »	**110**,	123—246	(1930).

Wagner, Paul, Kunze, R. und Simmermacher, W. **1907** — Die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen (Landw. Versuchsstat. **66**, p. 257—284).

Willard, H. H. und Cake, W. E. **1920** — Perchloric acid as a dehydrating agent in the determination of silica (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, p. 2208—2212).

Wislicenus, H. **1901** — Verfahren und Apparat zur exacten Veraschung (Zeitschr. f. analyt. Chem. **40**, p. 441—449).

Wörner, E. **1911** — (Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **15**, p. 732; Ref.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **51**, p. 591).

Zaleski, L. **1914** — Über die titrimetrische Bestimmung von kleinen Kalimengen (Landw. Versuchsstat. **83**, S. 221—255).

Kalin, kalkin, fosforihapon ja piihapon määräämisestä orgaanisissa aineissa.

Suomenkielinen selostus.

Tutkimuksessa esitetään kalia, kalkkia, fosforihappoa ja piihappoa orgaanisissa tuotteissa määrättäessä saadut koetulokset ja selostetaan yksityiskohtaisesti maatalouskoelaitoksen maanviljelyskemian ja -fysiikan osastolla käytäntöön otettu menettelytapa. Paitsi mainittujen aineiden määräämistä, koskettelevat tutkimukset myöskin esikäsittelyä, orgaanisten aineiden polttamista.

Edullisimmin suoritetaan tällainen poltto »märällä tavalla» kuumentamalla happoseoksissa, jolloin suuretkin ainemäärät hapettuvat nopeasti ja työt voidaan suorittaa sarjatöinä. Tutkimuksessa selostetaan yksityiskohdittain, miten tällainen happoseospoltto on suoritettava ja miten on vältettävä liiallista happojen käyttöä, joka saattaisi vaikeuttaa polttonesteeseen jääneiden aineiden määräämistä.

Piihappo muuttuu jo happoseoskäsittelyn aikana väkevässä rikkihapossa kuumennettaessa liukenemattomaksi ja siis helposti määrättäväksi. Kauran jyvistä ja oljista sekä heinänäytteistä tehdyt analyysit osoittavat, että piihappo tällöin muuttuu täydellisemmin liukenemattomaksi kuin suolahappokäsittelyssä tavallisen tuhkaksi polton jälkeen.

Happoseospoltossa ei fosforia haihdu lainkaan hukkaan, kun sitävastoin tavallisessa tuhkaksipoltossa, kuten tunnettua, on aina syytä pelätä fosforihäviöitä. Fosforihäviöiden estämiseksi suositellaan yleisesti tavallisella tavalla tuhkaksi poltettaessa lisättäväksi emäksisiä aineita poltettavaan ainemassaan. Tavallisella tavalla natriumkarbonatin kanssa polttamalla saadusta tuhkasta määrätyt jyvien, olkien, heinien ja lantanäytteiden fosforihappopitoisuudet olivat melkein yhtä suuria kuin happoseospolttoa käyttäen saadut arvot.

Rikkihappoisesta polttoliuoksesta fosforihappoa määrättäessä on otettava tarkoin huomioon, että molybdaatilla saostettaessa sekä saostuksen täydellisyys että sakan P_2O_5-pitoisuus riippuvat monista tekijöistä, kuten esim. saostusseoksen rikkihappo-, ammoniummolybdaatti- ja ammoniumsulfaattipitoisuudesta. Rikkihappoisesta liuoksesta saostuu fosforihappo molybdaattireagenssilla epätäydellisesti tai jää kokonaan saostumatta, jos rikkihappopitoisuus on määrättyä raja-arvoa suurempi. Tämä raja-arvo riippuu myöskin käytetystä molybdaattimäärästä. Pienillä molybdaattimäärillä saostuu fosforihappo epätäydellisesti, jos liuos sisältää vähänkin rikkihappoa. Suuria molybdaattimääriä käytettäessä saostuu fosforihappo täydellisesti ja sakan P_2O_5-pitoisuus pysyy muuttumattomana, vaikka rikkihappopitoisuus vaihtelisi 0:sta 0.9 moliin litraa kohti saostusseosta. Saostuksen riippuvaisuus rikkihappo- ja molybdaattipitoisuuksista ilmenee tutkimuksessa esitetyistä lukusarjoista. Parhaiten voidaan fosforihappo määrätä rikkihappoisista polttoliuoksista

LORENZin tavalla, jota hiukan muunnettiin polttoliuoksien tutkimista varten. Käytetty menettelytapa on yksityiskohdittain selostettu tässä tutkimuksessa.

Tutkituista jyvä-, olki- ja heinänäytteistä haihtui hyvin varovaisesti tavalliseen tapaan tuhkaksi poltettaessa 4—12 % kalia hukkaan. Happoseospolttoa käytettäessä ei kalihäviöitä tarvitse lainkaan pelätä.

Kalin määräämistä varten rikkihappoisista polttoliuoksista tutkittiin aluksi kalin saostumista natriumkoboltinitriittireagenssilla. Tutkimuksista ilmeni, että saostuksen täydellisyys sekä sakan kalipitoisuus riippuvat monista tekijöistä, kuten esim. liuoksen natrium- ja kaliumionipitoisuudesta, saostuksessa käytetyn reagenssin määrästä ja kokoomuksesta, saostettavan liuoksen reaktiosta sekä saostamislämpötilasta.

Sen johdosta, että kaliumnatriumkoboltinitriittisakan kalipitoisuus riippuu sangen monista ja usein vaikeasti kontrolloitavistakin tekijöistä, ei koboltinitriittimenettelytapaa voida erikoisemmin suositella polttoliuoksen kalipitoisuuden suoranaiseen määräämiseen. Tätä menettelytapaa voidaan kuitenkin edullisesti käyttää perkloraattimenettelytavassa häiritsevien sulfaattien ja fosfaattien poistamiseen. Kali saostetaan sulfaattipitoisessa liuoksessa ensin kaliumnatriumkoboltinitriittinä, sakka liuotetaan uudelleen ja määrätään kali kaliumperkloraattina. Tutkimuksessa kuvataan yksityiskohdittain menettelytapa, jolla kali voidaan määrätä tarkasti ja mukavasti rikkihappoisista polttoliuoksista.

Kalkkimääräystä varten on poltossa syntynyt kipsisakka ensin liuotettava. Rikkihappoisesta liuoksesta voidaan kalkki määrätä joko painoanalyyttisesti tai mitta-analyyttisesti. Painoanalyyttisessä määräyksessä saostetaan kalkki ensin oksalaatilla, sakka liuotetaan sekä saostetaan uudelleen rikkihapolla ja alkoholilla sekä punnitaan syntynyt kalsiumsulfaatti. Mitta-analyyttisessä määräyksessä saostetaan kalkki rikkihappoisesta liuoksesta runsaalla oksalaattimäärällä, määrätyssä reaktiossa (pH = 5—6), sakka liuotetaan ja saostetaan uudelleen oksalaatilla sekä titrataan kaliumpermanganaattiliuoksella. Titrattaessa vain yhteen kertaan saostettua kalsiumoksalaattisakkaa saatiin vain noin 98—99 % annetusta kalkkimäärästä. Rikki- ja fosforihappoisesta liuoksesta saostettu kalsiumoksalaattisakka sisältää kalkkia muussakin muodossa (fosfaattina). Vasta kahteen kertaan saostettaessa puhdistuu kalsiumoksalaattisakka siinä määrin, että titraus antaa oikeita tuloksia.

Koetoimintakirjallisuutta.

Vuoden 1926 alusta ilmestyvät valtion maatalouskoetoimintaa käsittelevät julkaisut kahtena sarjana, joista toinen »Valtion maatalouskoetoiminnan julkaisuja» on tieteellisluontoinen ja toinen »Valtion maatalouskoetoiminnan tiedonantoja» enemmän kansantajuinen. Seuraavassa luettelossa mainitaan paitsi näihin sarjoihin kuuluvia teoksia myös ne vanhemmat maatalouden koe- ja tutkimustoiminta-alaan kuuluvat teokset jotka ovat ilmestyneet vuoden 1922 jälkeen.

I. Maatalouden koetoiminnan keskusvaliokunnan tiedonantoja:

N:o 1. *Pauli Tuorila:* Valtion varoilla järjestettyjen paikallisten lannoituskokeitten tuloksia vuosilta 1922—1923. Helsinki 1924. Hinta Smk 5: —.

N:o 2. *Vihtori Lähde:* Paikalliset lannoituskokeet vuosina 1922—1924. Koetuloksia ja lannoituksen kannattavaisuuslaskelmia. Helsinki 1925. Hinta Smk 6: —.

N:o 3. *C. A. G. Charpentier:* Laiduntarkastus eräillä tiloilla Suomessa kesällä 1924. Helsinki 1925. Hinta Smk 10: —.

II. Maatalouskoelaitoksen tieteellisiä julkaisuja:

N:o 17. *E. F. Simola:* Juurikasvien viljelyksestä. Koetuloksia naapurimaissa ja maanviljelystaloudellisen koelaitoksen kasviviljelysosastolla tehdyistä juurikasvikokeista. (Referat: Die Wurzelfruchtversuche an der landwirtschaftlichen Versuchsanstalt 1915—1921). Helsinki 1923. Hinta Smk 10: —.

N:o 18. *E. F. Simola:* Untersuchungen über den Einfluss der Grünfuttersamenmischungen auf die Höhe der Ernteerträge und die Beschaffenheit des Grünfutters. Helsinki 1923. Hinta Smk 10: —.

N:o 19. *E. F. Simola:* Maanlaatujen ja maan eri kosteussuhteiden vaikutuksesta eräiden kaura- ja ohralaatujen morfologisiin ominaisuuksiin. (Referat: Der Einfluss der Bodenart und der verschiedenen Feuchtigkeitsverhältnisse des Bodens auf die morphologischen Eigenschaften gewisser Hafer- und Gerstensorten). Helsinki 1923. Hinta Smk 10: —.

N:o 20. *E. F. Simola:* Pellavan jalostuksesta yksilövalintaa käyttämällä. Helsinki 1923. Hinta Smk 4: —.

N:o 21. *E. F. Simola:* Huomioita viljellyn hieta-, savi- ja multamaan kirren sulamisesta Maanviljelystaloudellisella koelaitoksella vuosina 1922 ja 1923. Helsinki 1923. Hinta Smk 2: 50.

N:o 22. *Kaarlo Teräsvuori:* Mittarijärjestelmän käyttämisestä kenttäkokeissa. (Referat: Über die Anwendung des Massparzellensystems bei Feldversuchen). Helsinki 1923. Hinta Smk 10: —.

N:o 23. *Yrjö Hukkinen:* Havaintoja herukan äkämäpunkin (Eriophyes ribis Nal.) esiintymisestä Suomessa. (Referat: Über das Auftreten der Johannisbeeren-Gallmilbe Eriophyes ribis Nal. in Finnland). Helsinki 1923. Hinta Smk 2: 50.

N:o 24. *E. F. Simola:* Maanviljelystaloudellisen koelaitoksen kasviviljelysosaston apilakokeet v. 1919—1923. Helsinki 1924. Hinta Smk 10: —.

N:o 25. *Yrjö Hukkinen:* Tiedonantoja viljelyskasveille vahingollisten eläinlajien esiintymisestä Pohjois-Suomessa. (Referat: Mitteilungen über die Schädlinge der Kulturpflanzen im nördlichen Finnland). Helsinki 1925. Hinta Smk 30: —.

N:o 26. *Ilmari Poijärvi:* Suomalaisen lypsykarjan ravinnontarve käytännöllisten ruokintakokeiden valossa. Helsinki 1925. Hinta Smk 15: —.

III. Maatalouskoelaitoksen maamieskirjasia:

N:o 9. *T. J. Hintikka:* Tuhosieniopas maanviljelijöitä, puu- ja kasvitarhanhoitajia varten. Toinen painos. Helsinki 1924. Hinta Smk 6: —.

N:o 10. *J. Ivar Liro:* Biisamimyyrä, Fiber zibethicus. Helsinki 1925. Hinta Smk 6: —.
N:o 11. *Vilho A. Pesola:* Piirteitä Saksan kasvinjalostustyöstä ja kasvinviljelyskoetoiminnasta. Helsinki 1925. Hinta Smk 10: —.
N:o 12. *Ilmari Poijärvi:* Korjuuajan vaikutus heinäsadon määrään ja laatuun. Kokeita kesän 1924 heinällä. Helsinki 1925. Hinta Smk 10: —.

IV. Maatalouskoelaitoksen tiedonantoja maamiehille:

N:o 73. *T. J. Hintikka:* Omena- ja päärynärupi. Helsinki 1923.
N:o 74. Kasviviljelysosaston kenttäopas kesällä 1923. Helsinki 1923.
N:o 75. *T. J. Hintikka:* Luumujen pussitauti ja sen torjuminen. Helsinki 1924.
N:o 76. *Ilmari Poijärvi:* Kesän 1924 heinäsadon kokoomuksesta sekä sen tuotantoarvon arvioimisesta. Helsinki 1925.
N:o 77. *Ilmari Poijärvi:* Kesän 1925 heinänsadon kokoomuksesta ja sen tuotantoarvon arvioimisesta. (Referat: Om sammansättningen av höskörden sommaren 1925 och bedömandet av dess produktionsvärde). Helsinki 1925.

V. Kasvinsuojelukirjasia:

N:o 1. *J. I. Liro:* Perunasyöpä. 1923.
N:o 2. *J. I. Liro:* Omenahärmästä ja sen vastustamisesta. 1924.
N:o 3. *J. I. Liro:* Koloradokuoriainen uhkaamassa Europan perunaviljelyä. 1925.

I. Valtion maatalouskoetoiminnan julkaisuja:

N:o 1. Ei ole vielä ilmestynyt.
N:o 2. *E. F. Simola:* Maanlaatujen ja kosteussuhteiden vaikutuksesta eräiden viljelyskasvien morfologisiin ominaisuuksiin, satoihin ja vedenkulutukseen. (Referat: Ueber den Einfluss der Bodenart und der Feuchtigkeitsverhältnisse des Bodens auf die morphologischen Eigenschaften, Ernteerträge und den Wasserverbrauch gewisser Kulturpflanzen). Helsinki 1926. Hinta Smk 20: —.
N:o 3. *E. F. Simola:* Pellavan jalostuksen tuottamia tuloksia. (Referat: Einige Ergebnisse der Leinzüchtung). Helsinki 1926. Hinta Smk 10: —.
N:o 4. *T. Terho:* Tutkimuksia kotimaisten sonnien vaikutuksesta jälkeläistensä maidontuotantoon ja maidon rasvapitoisuuteen I.-L. S. K. 182 Ounaan, L. S. K. 74 Matin ja I. S. K. 25 Pomin suvut. (Referat: Über die Vererbung der Leistungsmerkmale beim finnischen einheimischen Rindvieh). Helsinki 1926. Hinta Smk 25: —.
N:o 5. *E. F. Simola:* Tutkimuksia viljelysmaiden jäätymisestä ja kirren sulamisesta maatalouskoelaitoksella vuosina 1924, 1925 ja 1926. (Referat: Untersuchungen der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt über das Einfrieren des Kulturlandes und das Auftauen des Bodenfrostes in den Jahren 1924, 1925 und 1926). Helsinki 1926. Hinta Smk 10: —.
N:o 6. *Ilmari Poijärvi:* Valmistavia tutkimuksia rehuannoksen suuruuden vaikutuksesta rehujen tuotantoarvoon. (Summary: Preliminary investigations regarding the influence of the size of the ration on the productive value of feeding stuffs). Helsinki 1926. Hinta Smk 10: —.
N:o 7. *C. A. G. Charpentier:* Laiduntarkastus eräillä tiloilla Suomessa kesällä 1925. (Summary: The control of pastures on some farms in Finland (Suomi) in 1925). Helsinki 1926. Hinta Smk 10: —.
N:o 8. *Vilho A. Pesola:* Kevätvehnän keltaruosteen kestävyydestä. (Abstract: On the resistance of spring wheat to yellow rust). Helsinki 1927. Hinta Smk 30: —.
N:o 9. *C. A. G. Charpentier:* Laiduntarkkailu eräillä tiloilla Suomessa kesällä 1926. (Summary: The control of pastures on some farms in Finland (Suomi) in 1926). Hinta Smk 10: —.
N:o 10. *O. Collan:* Tulokset talvikaalikokeista Hinnonmäen puutarhakoeasemalla v. 1923—1925. (Referat: Resultate der Versuche mit Winterkohle an der Gartenversuchsstation Hinnonmäki in den Jahren 1923—25). Helsinki 1927. Hinta Smk. 5: —.
N:o 11. *P. Kokkonen:* Rukiin talvehtimisen ja sen juurien venyvyyden ja venytyskestävyyden välisestä suhteesta. Helsinki 1927. Hinta Smk 10: —.
N:o 12. *V. Lähde:* Paikalliset lannoituskokeet vuosina 1922—1926. (Referat: Die lokalen Düngungsversuche in den Jahren 1922—1926). Helsinki 1927. Hinta Smk 25: —.
N:o 13. *Ilmari Poijärvi:* Suomaalla ja kovalla maalla kasvaneiden heinien tuotantoarvo toisiinsa verrattuna. (Summary: Comparison of the productive values of hays from meadows on mineral and peat soils). Helsinki 1927. Hinta Smk 10: —.

N:o 14. *S. Parkku:* Kertomus sikatalouskoeasemalla tehdyistä lihotussikojen tuotantotarkkailukokeista. Helsinki 1927. Hinta Smk 5: —.

N:o 15. *J. Valmari—Toimi Ruokosalmi:* Sokerijuurikkaan sekä lantun ja turnipsin lannoitustarpeesta. (Referat: Über das Düngebedürfnis der Zuckerrübe). Helsinki 1928. Hinta Smk 10: —.

N:o 16. *Solmu Parkku:* Kuorittu maito, kalajauho sekä kasvikunnasta saadut väkirehut valkuaisainetarpeen tyydyttäjinä sikojen ruokinnassa. (Referat: Abgerahmte Milch, Fischmehl und die vegetabilische Kraftfutter als Befriediger des Eiweissbedarfs bei der Schweinefütterung). Helsinki 1928. Hinta Smk 5: —.

N:o 17. *Solmu Parkku:* Kertomus sikatalouskoeasemalla tehdyistä eri sikakantoja vertailevista ruokintakokeista v. 1927. (Referat: Bericht über vergleichende Fütterungsversuche mit verschiedenen Schweinestämmen an der Versuchsstation für Schweinewirtschaft 1927). Helsinki 1928. Hinta Smk 5: —.

N:o 18. *Erik Bruun:* Lypsykauden maidontuotantokäyrään vaikuttavista tekijöistä ja sen muodon periytymisestä itäsuomalaisessa karjassa. (Summary: Factors influencing the lactation curve and the hereditariness of its shape in East Finnish cattle.) Helsinki 1928. Hinta Smk 25: —.

N:o 19. *T. Terho:* Tutkimuksia kotimaisten sonnien vaikutuksesta jälkeläistensä maidontuotantoon ja maidon rasvapitoisuuteen II.-I. S. K. 8 Oivan, I. S. K. 4 Tahvon, I. S K. 305 Hintsin. L. S. K. 5 Monnin ja L. S. K. 262 Jumbon suvut. (Referat: Über die Vererbung der Leistungsmerkmale beim finnischen einheimischen Rindvieh.) Helsinki 1928. Hinta Smk 30: —.

N:o 20. *E. S. Tomula:* Kotimaisen viljan laatua koskevia tutkimuksia II. (Referat: Untersuchungen über die Beschaffenheit des einheimischen Getreides). Helsinki 1928. Hinta Smk. 15: —.

N:o 21. *E. F. Simola:* Maanlaadun ja lannoituksen sekä kosteuden vaikutuksesta eräiden kaura- ja ohralaatujen morfologisiin vaihteluihin, satoihin ja veden kulutukseen. (Referat: Über den Einfluss der Bodenbeschaffenheit, Düngung und Feuchtigkeit auf die morphologischen Schwankungen, die Erträge und den Wasserverbrauch gewisser Hafer- und Gerstensorten). Helsinki 1929. Hinta Smk 20: —.

N:o 22. *C. A. G. Charpentier:* Laiduntarkkailu eräillä tiloilla Suomessa kesällä 1927. (Abstract: On the pasture husbandry in Finland and the control of the yield of pastures, together with a summary of the results of the pasture control during the years 1924—1927). Helsinki 1929. Hinta Smk 15: —.

N:o 23. *T. J. Hintikka:* Perunasyövän levinneisyydestä eri maissa ja muutamista ilmastollisista seikoista sen saastuttamilla alueilla. (Referat: Über die Verbreitung des Kartoffelkrebses in verschiedenen Ländern sowie über einige klimatischen Faktoren der verseuchten Gebiete). Helsinki 1929. Hinta Smk 20: —.

N:o 24. *E. F. Simola:* Nurmikasvien siemensekoituksista. Maatalouskoelaitoksen kasvinviljelysosastolla vuosina 1923—1928 erilaisilla nurmikasvien siemensekoituksilla suoritettu koe. (Referat: Über Samenmischungen von Wiesenpflanzen). Helsinki 1929. Hinta Smk 10: —.

N:o 25. *C. A. G. Charpentier:* Laiduntarkkailu eräillä tiloilla Suomessa kesällä 1928. (Summary: The control of pastures on some farms in Finland (Suomi) in 1928). Helsinki 1929. Hinta Smk 15: —.

N:o 26. *J. Valmari* ja *Viljo Kanervo:* Kasvien vedenkäyttö ja säätekijät. (Referat: Der Wasserverbrauch der Pflanzen mit Berücksichtigung der Witterungselemente). Helsinki 1930. Hinta Smk 15: —.

N:o 27. *Solmu Parkku:* Kertomus Sikatalouskoeasemalla tehdyistä ruokintakokeista v. 1928. (Referat: Bericht über vergleichende Fütterungsversuche mit verschiedenen Schweinestämmen an der Versuchsstation für Schweinewirtschaft 1928). Helsinki 1930. Hinta Smk 5: —.

N:o 28. *Ilmari Poijärvi* ja *Elsa-Maija Listo:* Suomessa tuotetun lehmänmaidon kokoomuksesta ja lehmien siitä johtuvasta tuotantorehuntarpeesta. (Referat: Über die Zusammensetzung der in Finnland produzierten Kuhmilch und den dadurch bedingten Bedarf der Kühe an Produktionsfutter). Helsinki 1930. Hinta Smk 10: —.

N:o 29. *Armo Teräsvuori:* Über die Bodenazidität mit besonderer Berücksichtigung des Elektrolytgehaltes der Bodenaufschlämmungen. (Selostus: Maan happamuudesta erikoisesti maauutteiden elektrolytipitoisuutta silmälläpitäen). Helsinki 1930. Hinta Smk 30: —.

N:o 30. *E. F. Simola:* Kirsi- ja vajovesisuhteiden tutkimuksia maatalouskoelaitoksella ja osittain myös muualla Suomessa vuosina 1926—1929. (Referat: Bodenfrost- und Senkwasseruntersuchungen). Helsinki 1930. Hinta Smk 15: —.

N:o 31. *Vihtori Lähde:* Heinänurmille vuosittain tai harvemmin annetun lannoituksen vaikutuksesta. Kenttäkoetuloksia vuosilta 1925—1929 ja lannoituksen kannattavuusvertailuja. (Referat: Über die Wirkung und Rentabilität einer alljährlich oder seltener bewerkstelligten Düngung der Grasäcker). Helsinki 1930. Hinta Smk 10: —.

N:o 32. *Lauri Keso:* Kulttuuriteknillisiä maaperätutkimuksia erikoisesti ojaetäisyyttä silmälläpitäen. Viljelyksellisesti tärkeät maalajimme. Ojaetäisyyksien määräämisperusteet. (Referat: Kulturtechnische Bodenuntersuchungen mit besonderer Berücksichtigung der Strangentfernung. Die ackerbaulich wichtigsten Bodenarten Finnlands. Die beim Bestimmen der Strangentfernung angewandten Methoden). Helsinki 1930. Hinta Smk. 45: —.

N:o 33. *E. Kitunen:* Rikkaruohojen hävittäminen kemiallisin keinoin. Selostus vuosina 1926—1929 suoritetuista kokeista. (Referat: Unkrautbekämpfung durch chemische Mittel). Helsinki 1930. Hinta Smk. 15: —.

N:o 34. *C. A. G. Charpentier:* Laiduntarkkailu eräillä tiloilla Suomessa kesällä 1929. (Sammandrag: Beteskontroll på ett antal gårdar i Finland sommaren 1929). (Summary: The control of pastures on some farms in Finland (Suomi) in 1929). Helsinki 1930. Hinta Smk 15: —.

N:o 35. *Ilmari Poijärvi:* Korjuuajan vaikutus heinäsadon määrään ja laatuun. Kokeita kesien 1925 ja 1926 heinillä. Helsinki 1931. Hinta Smk. 15: —.

N:o 36. *Viljo Vainikainen:* Erilaisten kantakirjalehmien vasikoitten käytöstä itäsuomalaisissa karjoissa. (Referat: Über die Ausnutzung der Kälber verschiedenartiger Stammbuchkühe in den ostfinnischen Viehbeständen). Helsinki 1931. Hinta Smk. 15: —

N:o 37. *E. F. Simola:* Perunakokeet maatalouskoelaitoksen kasvinviljelysosastolla vuosina 1920—1930. (Referat: Kartoffelbauversuche der Abteilung für Pflanzenbau der landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in den Jahren 1920—1930). Helsinki 1931. Hinta Smk. 15: —

N:o 38. *Solmu Parkku:* Kertomus sikatalouskoeasemalla tehdyistä eri sikakantoja vertailevista ruokintakokeista vuosina 1929—1930. (Referat: Bericht über vergleichende Fütterungsversuche mit verschiedenen Schweinestämmen an der Versuchstation für Schweinewirtschaft 1929 und 1930). Hinta Smk. 10: —.

N:o 39. *Vilho A. Pesola:* Kotimaisen viljan laatua koskevia tutkimuksia III. (Referat: Untersuchungen über die Beschaffenheit des einheimischen Getreides III). Helsinki 1931. Hinta Smk. 20: —.

N:o 40. *P. Kokkonen:* Tutkimuksia kuivatuksen aiheuttamasta turvekerrosten painumisesta I. (Referat: Untersuchungen über die durch die Entvässerung verursachte Senkung der Torfschichten). Helsinki 1931. Hinta Smk. 15: —.

N:o 41. *C. A. G. Charpentier:* Laiduntarkkailu eräillä tiloilla Suomessa kesällä 1930. (Sammandrag: Beteskontroll på ett antal gårdar i Finland sommaren 1930). (Summary: The control of pastures on some farms in Finland (Suomi) in 1930). Helsinki 1931. Hinta Smk 15: —.

N:o 42. *Pauli Tuorila—Armo Teräsvuori:* Über die Bestimmung von Kali, Kalk, Phosphorsäure und Kieselsäure in organischen Substanzen. (Selostus: Kalin, Kalkin, fosforihapon ja piihapon määräämisestä organisissa aineissa). Helsinki 1932. Hinta Smk 10: —.

II. Valtion maatalouskoetoiminnan tiedonantoja:

N:o 1. *A. J. Rainio:* Hedelmäpuiden syöpä (Nectria galligena Bres.). Helsinki 1926. Hinta Smk 1: 50.

N:o 2. *Niilo A. Vappula:* Hallaperhonen (Cheimatobia brumata L.). Helsinki 1926. Hinta Smk 1: 50.

N:o 3. *Niilo A. Vappula:* Niitty-yökön (Charaeas graminis) toukka eli n. s. niittymato ja sen torjuminen. Helsinki 1926. Hinta Smk 1: 50.

N:o 4. *J. Listo:* Kääpiöohrakärpänen (Chlorops pumilionis Bjerk.). Helsinki 1926. Hinta Smk 1: 50.

N:o 5. *J. Listo:* Kahukärpänen (Oscinella frit L.). Helsinki 1926. Hinta Smk 1: 50.

N:o 6. *Juho Jännes:* Koeviljelysyhdistysopas (myös ruotsiksi). Helsinki 1927. Hinta Smk 5: —.

N:o 7. *J. I. Liro:* Perunasyöpä. Helsinki 1927. Hinta Smk 1: 50.
N:o 8. *E. A. Jamalainen:* Rukiin korsinoki. Helsinki 1927. Hinta Smk 1: 50.
N:o 9. *A. J. Rainio:* Hedelmäpuiden muumiotauti. Helsinki 1927. Hinta Smk 1: 50.
N:o 10. *Vihtori Lähde:* Paikallisten lannoitus- ja kasvilaatukokeiden suorittamisohjeita (myös ruotsiksi). Helsinki 1928. Hinta Smk 5: —.
N:o 11. *Yrjö Hukkinen:* Peltokasvipölytin »Puhuri» uusi käytännöllinen keino kasvituhoojia vastaan (myös ruotsiksi). Helsinki 1928. Hinta Smk 1: 50.
N:o 12. *C. A. G. Charpentier:* Laiduntarkkailu, sen päämäärä ja järjestely (myös ruotsiksi). Helsinki 1928. Hinta Smk 5: —.
N:o 13. Valtion paikalliskoetoimintakursseilla Helsingissä huhtikuun 13 ja 14 p:nä 1928 pidettyjä esitelmiä. Helsinki 1928. Hinta Smk. 5: —.
N:o 14. *Vihtori Lähde:* Paikallisten lannoituskokeiden suunnitelma vuonna 1929 (myös ruotsiksi). Helsinki 1929. Hinta Smk. 5: —.
N:o 15. *Vilho A. Pesola:* Maatalouskoelaitoksen kasvinjalostusosasto Jokioisissa kesällä 1929. Kenttäopas. Helsinki 1929. Hinta Smk —: —.
N:o 16. *Vihtori Lähde:* Paikallisten lannoituskokeiden suunnitelma vuonna 1930 (myös ruotsiksi). Helsinki 1930. Hinta Smk 5: —.
N:o 17. *J. Listo:* Omenanlehtikirppu. (Psylla mali Schmidb.). Helsinki 1930. Hinta Smk 2: —.
N:o 18. *Ilmari Poijärvi*: Tuloksia AIV-rehulla suoritetuista kokeista. Helsinki 1930. Hinta Smk. 3: —.
N:o 19. *O. Meurman*: Lasikankaan, tavallisen lasin ja U-lasin antamat tulokset Lounais-Suomen kasvinviljelys- ja puutarhakoeaseman lämminlavakokeissa 1930. Helsinki 1930. Hinta Smk. 5: —.
N:o 20. *Vihtori Lähde*: Paikallisten lannoituskokeiden suunnitelma vuonna 1931 (myös ruotsiksi). Helsinki 1931. Hinta Smk. 5: —.
N:o 21. *Vilho A. Pesola*: Toivo-ruis. Helsinki 1931. Hinta Smk. 3: —.
N:o 22. *O. Meurman*: Tulokset avomaan kurkkukokeesta v. 1930 ja Selostus porkkanalaatukokeen tuloksista v. 1930 Lounais-Suomen kasvinviljelys- ja puutarhakoeasemalla (myös ruotsiksi). Helsinki 1931. Hinta Smk 3: —.
N:o 23 ja 24. *E. F. Simola*: Rehukaalin viljelyksestä (myös ruotsiksi). *Ilmari Poijärvi*: Rehukaalin kokoomuksesta ja tuotantoarvosta. Helsinki 1931. Hinta Smk 5: —.
N:o 25. *Vilho A. Pesola*: Kauralaatukokeitten tuloksia maatalouskoelaitoksen kasvinjalostusosastolta. Helsinki 1931. Hinta Smk 5: —.
N:o 26. *Vilho A. Pesola*: Muutamia tuloksia peltoherneellä suoritetuista kenttäkokeista. Helsinki 1931. Hinta Smk 5: —.
N:o 27. *O. Meurman*: Peltokasviviljelyskokeiden tuloksia Lounais-Suomen kasvinviljelys- ja puutarhakoeasemalla v. 1930. Helsinki 1931. Hinta Smk 5: —.
N:o 28. *Aarne Tainio*: Kiinteiden koekenttien koesuunnitelmat v. 1931. Helsinki 1931. Hinta Smk. 5: —.
N:o 29. *G. Rosendal:* Eräitä tuloksia ohralaatukokeista. Helsinki 1931. Hinta Smk. 5: —.
N:o 30. *E. F. Simola:* Rehukaalin ja eräiden juurikasvien vertailevat viljelyskokeet maatalouskoelaitoksen kasvinviljelysosastolla vuonna 1931. Helsinki 1931. Hinta Smk 3: —.

Edellämainituista teoksista on »Tiedonantoja maamiehille» ja »Kasvinsuojelukirjasia» tilattavissa Maatalouskoelaitokselta, os. Tikkurila. Muita saa postiennakkoa vastaan Valtioneuvoston julkaisuvarastosta, os. Helsinki.
